

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-228048

(43)Date of publication of application : 29.08.1995

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G03C 1/52

(21)Application number : 06-021266 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1994 (72)Inventor : NAKAMURA KOTARO

(54) INFRARED PHOTOSENSITIVE COLOR RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an IR photosensitive color recording material absorbing IR rays with a different wavelength to develop a different hue, requiring no post-treatment using a developer and capable of obtaining a color image of high quality.

CONSTITUTION: An IR photosensitive color recording material is obtained by at least two IR photosensitive recording layers absorbing infrared rays to develop colors on a support and the color forming component of each of the recording layers is composed of a combination of a diazo compd. and a coupling component or a combination of an electron donating dye precursor (color forming agent) and an electron acceptive compd. (coupler). The recording layers contain an IR absorbing substance and absorb IR rays having different wavelengths, pref., IR laser beams having different wavelengths to develop different hues.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the infrared photosensitivity color record ingredient which is a record ingredient which prepared at least two layers of infrared sensitization recording layers which absorb and color infrared light on the base material, and is characterized by for this recording layer absorbing the infrared light from which wavelength differs respectively, and coloring it to a different hue.

[Claim 2] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 characterized by the infrared light absorbing material containing in the recording

layer in the condition of having the absorption maximum in the range of 700-1300nm.

[Claim 3] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 characterized by at least 20nm of absorption-maximum wavelength which the infrared light absorbing material contained in a two-layer infrared sensitization recording layer at least has differing mutually.

[Claim 4] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 characterized by separating the two-layer infrared sensitization recording layer of each other, and existing by infrared a non-exposing layer at least.

[Claim 5] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 which an infrared sensitization recording layer absorbs the infrared light from which wavelength differs respectively, and is characterized by coloring in three colors of cyanogen, a Magenta, and yellow respectively.

[Claim 6] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 with which a coloring component is characterized by being the combination of a diazo compound and a coupling component, or the combination of an electron-donative color precursor and an electronic receptiveness compound.

[Claim 7] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 with which infrared light which an infrared sensitization recording layer absorbs is characterized by being an infrared laser beam.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention can absorb the infrared light of different wavelength, and can make a different hue color it about a color record ingredient, and moreover, the after treatment of using a developer is

unnecessary and it is related with the infrared photosensitivity color record ingredient which can obtain the color picture of high quality.

[0002]

[Description of the Prior Art] ED huge as a color photography sensitive material is made from the former, and the technique which forms a color picture is continuing also current. This color photography system that can obtain the image of high quality must pass through down stream processing with a liquid called development and fixing harder [which contains a silver compound as an indispensable component], and needs management of some troublesome problems for it for disposal of the waste fluid after the installation of a developing machine, quality control of a developer, and use etc. moreover -- while it is a photograph ingredient -- making [perform heat developing instead of liquid development, or] stick with a development sheet and developing negatives **** - etc. -- that it is difficult to be easy to discolor the formed color picture although the system by which various devices were made is also put in practical use, or to obtain the image of trash ***** and a big screen **** -- etc. -- there is a problem and it has come to be used widely.

[0003] ED from which after treatment with liquids, such as development and fixing, becomes unnecessary on the other hand, without [therefore] using a silver compound and which forms a color picture is also performed actively. Although the so-called thermal recording method which forms an image especially using the heat energy obtained by contact to a thermal head has the simple recording device to be used, dependability has accomplished development remarkable in recent years from maintenance being highly unnecessary. It is the method which the synthetic-resin film (ink sheet) which applied coloring matter in the shape of a thin film is contacted to a thermal head as a typical approach, adds heat energy, and uses melting of concomitants, such as the sublimability of coloring matter, and a wax of a low-melt point point, etc. Although there is a thing which makes a sequential television sheet imprint two or more coloring matter and which is called the sublimation imprint method, the

melting imprint method, etc. according to the magnitude of seal-of-approval energy Since the ink sheet after using all is generated as trash and image information is moreover contained, disposing poses a much more troublesome problem from a viewpoint of confidentiality.

[0004] In order to make this fault cancel, the laminating of the heat-sensitive recording layer of a different coloring hue on a base material tends to be carried out to a multilayer, the seal of approval of the different heat energy tends to be carried out, and the proposal of a publication tends to use for JP,3-288688,A etc. the combination of the diazo compound (it is called color fractionation) which colors to a respectively different hue, and a coupling component, or the combination of an electron-donative color precursor (color coupler) and an electronic receptiveness compound (developer). To be sure, according to this method, there is also no generating of trash and can obtain a color picture simple, but A thermal head will be worn out if it is used for this approach and the thermal recording approach a common problem, for example, a long period of time. During record, the component of a thermal recording ingredient serves as dregs, and adhere to a thermal head front face, or [that it may result in destruction depending on the case] When adhesion of a thermal head and a record ingredient front face occurs, a right record image is not obtained, or Moreover, since there is a limitation when enlarging high-speed control and the heater element consistency of heating cooling of a heater element from the special feature on the structure of a thermal head, it includes that there is a limitation in high-speed record, or high density and high-definition record etc., and the solution serves as concerns.

[0005] In the thermal recording approach using a thermal head, in order to solve the trouble like the above, laser light is used as a heat source, to the thermal recording ingredient, are non-contact, a high speed and it being high-density and performing heat record are proposed, and also many proposals of the approach for making a thermal recording ingredient absorb laser light efficiently are made in relation to it. However, although it is needed for the light absorption matter to

add not to almost have absorption in a visible region when adding the matter which has the absorption wavelength suitable for the oscillation wavelength of laser all over a heat-sensitive recording layer Although an inorganic compound has much light absorption matter which generally does not have absorption in a visible region, almost all the things are low, and light absorption effectiveness is far from practical use and absorption efficiency high when an organic compound is used as light absorption matter is acquired With almost all compounds, since a light field also has absorption, there is a problem that the natural complexion section will color. Especially when it is going to obtain a color coloring image with a different hue according to the oscillation wavelength of laser, the present condition is that selection of this light absorption matter serves as a very important technical problem, and the proposal of the record ingredient which can be equal to practical use, and the image formation approach so is not yet made. (For example, JP,50-23617,A, JP,54-121140,A, JP,57-11090,A, JP,58-56890,A, JP,58-94494,A, JP,58-134791,A, JP,58-145493,A, JP,59-89192,A, JP,60-205182,A, JP,62-56195,A)

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is unnecessary, generating of trash does not have the after treatment of using a developer, either, and it is simple, and is to offer a high speed, high density, and the record ingredient that can obtain a high-definition color picture.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The purpose of this invention is the record ingredient which prepared at least two layers of infrared sensitization recording layers which absorb and color infrared light on the base material, and this recording layer was attained by the infrared photosensitivity color record ingredient characterized by absorbing the infrared light from which wavelength differs respectively, and coloring it to a different hue.

[0008] The infrared light used in this invention is an infrared laser beam, The absorption-maximum wavelength which the infrared light absorbing material

contained in a two-layer infrared sensitization recording layer at least has in order to acquire a different hue at least 20nm and preferably especially The oscillation wavelength of that 40nm or more differs mutually and the infrared laser beam which irradiates a two-layer infrared sensitization recording layer at least a core [value / of the absorption-maximum wavelength of the infrared light absorbing material contained in this sensitization recording layer] -- carrying out -- the range of minus 20nm to plus 20nm -- preferably especially It is required to be in the range of minus 10nm to plus 10nm and for at least 20nm of the oscillation wavelength itself to differ mutually further in order to form a desired color picture without color mixture.

[0009] The coloring component used for the color record ingredient of this invention is matter which causes a coloring reaction chemically based on contact of the matter by heating, and is specifically the combination of a diazo compound and a coupler, or the combination of an electron-donative color precursor (color coupler) and an electronic receptiveness compound (developer). The infrared laser with which this infrared light absorbing material absorbed these coloring components by making the same layer live together preferably near the infrared light absorbing material is changed into heat energy, and produces a coloring reaction with the heat.

[0010] In this invention, selection of an infrared light absorbing material is very important because of finishing as small as possible a laser output required building small and cheap equipment besides for obtaining a high-definition color picture. Although there is little absorption of light of the wavelength of a light field, its coloring matter that absorption of the wavelength of the light of an infrared field is especially high is [the infrared light absorbing material used in this invention] desirable. As such coloring matter, metallic complex system coloring matter, such as cyanine dye, phthalocyanine system coloring matter, a pyrylium system or thio pyrylium system coloring matter, AZURENIUMU system coloring matter, SUKUWARIRIUMU system coloring matter, and nickel, Cr, a naphthoquinone system or anthraquinone system coloring matter, indophenol

system coloring matter, India aniline system coloring matter, triphenylmethane dye, triaryl methane system coloring matter, an aminium system or gene MONIUMU system coloring matter, a nitroso compound, etc. can be mentioned. [0011] These infrared light absorbing materials are contained in the recording layer in the condition of having the absorption maximum, and are chosen as the range of 700-1300nm according to the wavelength of the infrared laser to be used. An infrared sensitization recording layer contains the infrared laser absorbing material which dissociates mutually at least 20nm and has the absorption maximum with a coloring component in this invention, the infrared laser which was irradiated by sequential or coincidence and with which wavelength differs respectively is absorbed to it, and cyanogen, a Magenta, and the full color record ingredient that colors in three colors of yellow are respectively contained in it. In this invention, when a photodegradable diazonium compound is contained in the coloring component in an infrared sensitization recording layer, after the coloring reaction of this recording layer is completed, the so-called fixing process to which deactivation of this unreacted diazonium compound is carried out can also be established by ultraviolet radiation exposure etc.

[0012] The material used is explained to a detail in the color record ingredient of this invention. The coloring component used for the color record ingredient of this invention is matter which causes a coloring reaction based on contact of the matter by heating, and is specifically the combination of a diazo compound and a coupler, or the combination of an electron-donative color precursor (color coupler) and an electronic receptiveness compound (developer). The combination of a diazo compound and a coupler is explained in full detail below.

[0013] This invention is not limited by this although there is a compound group shown below as a diazo compound. "the photolysis of photosensitive diazonium salt, and the chemical structure" (Takahiro Tsunoda and Tsugio Yamaoka work --) Society of Photographic Science and Technology of Japan 29 (4) The diazo compound indicated by 197-205 (1965), JP,2-136286,A, etc., They are aromatic

series diazonium salt, a diazo sulfonate compound, and a diazoamino compound. As a typical diazo compound 4-(N-(2-(2, 4-G tert-amyl phenoxy) butyryl) piperazino) benzene diazonium, 4-dioctyl aminobenzene diazonium, 4-(N-(2-ethylhexanoyl) piperazino) benzene diazonium, 4-diethyl amino-2-hexyloxy benzene diazonium, 4-N - Ethyl-N-hexadecyl amino-2-ethoxy benzene diazonium, 3-chloro-4-dioctylamino-2-octyloxy benzene diazonium, 2, 5-dibutoxy-4-morpholino benzene diazonium, 2, 5-octoxy-4-morpholino benzene diazonium, 2, 5-dibutoxy-4-(N-(2-ethylhexanoyl) piperazino) benzene diazonium, 2, 5-diethoxy-4-(N-(2-(2, 4-G tert-amyl phenoxy) butyryl) piperazino) benzene diazonium, 2, 5-dibutoxy-4-tolyl thio benzene diazonium, 3-(2-octyloxy ethoxy)-4-morpholino benzene diazonium, 2, 5-diethoxy-4-tolyl thio benzene diazonium, 2-Krol-5-methoxy-4-piperazino benzene diazonium, 2, 5-diethoxy-4-(4-methoxy) phenylthio benzene diazonium, 2, 5-diethoxy-4-(4-methoxy) benzamide benzene diazonium, 4-pyrrolidino-5-methoxybenzene diazonium, 2, 5-dibutoxy-4-(4-chloro phenylthio) benzene diazonium, 2-hexyloxy - 4 - (N-hexyl-N- (there is 1-methyl-2-(4-methoxy phenoxy) ethylamino benzene diazonium etc.)) As an example of the acid which forms the above-mentioned diazo compound and diazonium salt, $C_n F_{2n} 1COOH$ (n is the integer of 1-9), $C_m F_{2m} 1SO_3 H$ (m is the integer of 1-9), 4 boron fluoride, tetra-phenyl boron, hexa fluorophosphoric acid, aromatic carboxylic acid, an aromatic series sulfonic acid, metal halide (a zinc chloride, a cadmium chloride, tin chloride, etc.), etc. are mentioned.

[0014] The diazo compound used by this invention is a photodegradable diazo compound which stops having coloring capacity even if react with the coupling component mentioned later and it colors to a desired hue, it will decompose if the light of specific wavelength is received before a reaction, and a coupling component already acts. The hue in this coloring system is determined by the diazo coloring matter which the diazo compound and the coupling component reacted and generated. Therefore, if the chemical structure of a diazo compound is changed or the chemical structure of a coupling component is changed as known well, a coloring hue can be changed easily, and it can combine, and the

coloring hue of abbreviation arbitration can be acquired by order. Moreover, two or more sorts of diazo compounds can also be used together and used.

[0015] In order to prevent the coloring (fogging) produced during the record ingredient preservation before record, and the decomposition based on the instability of this compound, as for the diazo compound used for this invention, connoting and using for a microcapsule is desirable.

[0016] It is the organic compound which a coupling reaction is carried out to this diazo compound, and can generate azo dye as a coupler which reacts at the time of the diazo compound used for this invention, and heat, and colors. As a coupler used, coupling is carried out to a diazo compound in a basic ambient atmosphere, coloring matter is formed, there are the so-called activity methylene compound which has a methylene group next to a carbonyl group, a phenol derivative, a naphthol derivative, etc., and the following are mentioned as an example.

[0017] Resorcinol, phloroglucine, 2, 3-dihydroxy naphthalene-6-sulfonic-acid sodium, A 1-hydroxy-2-naphthoic-acid MORI HORINO propyl amide, 1, 5-dihydroxy naphthalene, 2, 3-dihydroxy naphthalene, 2, 3-dihydroxy-6-sulfanil naphthalene, A 2-hydroxy-3-naphthoic-acid morpholino propyl amide, a 2-hydroxy-3-naphthoic-acid octyl amide, A 2-hydroxy-3-naphthoic-acid anilide, benzoyl aceto NIRIDO, 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, a 1-(2, 4, 6-TORIKURORO phenyl)-3-ANIRINO-5-pyrazolone, 2-[3- α -(2, 5-G tert-amyl phenoxy)-butaneamide BENZU amide] phenol, 2, 4-screw-(benzoyl acetamino) toluene, 1, 3-screw-(pivaloyl acetamino methyl) benzene, A 2-hydroxy-3-naphthoic-acid ethanol amide, a 2-hydroxy-3-naphthoic-acid octyl amide, A 2-hydroxy-3-naphthoic-acid-N-dodecyloxy propyl amide, A 2-hydroxy-3-naphthoic-acid tetradecyl amide, acetoacetanilide, 2-chloro-5-octyl acetoacetanilide, the 1-(2-tetra-deca NOKISHI phenyl)-2-carboxymethyl cyclohexane -3, 5-dione, A 1-(2'-octyl phenyl)-3-methyl-5-pyrazolone, a 1-(2', 4', 6'-TORIKURORO phenyl)-3-benzamide-5-pyrazolone, They are a 1-(2', 4', 6'-TORIKURORO phenyl)-3-ANIRINO-5-pyrazolone, a 1-phenyl-3-phenyl acetamide-5-pyrazolone, etc. The detail of these coupling components is indicated by JP,62-146678,A. Even if

these coupling components are independent, they can use even two or more sorts of concomitant use, and they can also acquire the hue of arbitration if needed.

[0018] Since a coupling reaction tends to occur in a basic ambient atmosphere when using the combination of a diazo compound and a coupling component in this invention, an alkali may be added as a coloring assistant. The matter which generates alkali with water-insoluble nature or a poorly soluble alkali, or heating as an alkali is used. As those examples, nitrogen-containing compounds, such as inorganic and organic ammonium salt, an organic amine, an amide, a urea, thiourea and its derivative, thiazoles, pyrroles, pyrimidines, piperazines, guanidine, Indore, imidazole derivatives, imidazoline, triazoles, morpholines, piperidines, amidines, FORIMU azines, and pyridines, are mentioned. These examples are indicated by JP,61-291183,A etc. Two or more sorts of these alkalis can be used together, and they can be used.

[0019] In this invention, it is desirable to use a coupling component in 0.1 - 30 weight section, and to use an alkali at a rate of 0.1 - 30 weight section to the diazo compound 1 weight section.

[0020] A phenol derivative, a naphthol derivative, alkoxy permutation benzens, alkoxy permutation naphthalene, a hydroxy compound, an amide compound, and a sulfonamide compound can be added into a sensitization layer so that heat developing may be performed quickly [in low energy] otherwise and completely as what is contained in the coloring assistant of this invention. These compounds reduce a coupling component or the melting point of an alkali, or raise the thermopenetration nature of a microcapsule wall, and it is thought that high coloring concentration is obtained as a result.

[0021] The heat colligative matter is also contained in the coloring assistant of this invention again. In ordinary temperature, it is a solid-state, and the heat colligative matter is matter of melting point C-150-degreeC of 50 degrees dissolved with heating, and is matter which melts a diazo compound, a coupling component, or an alkali. As an example of these compounds, a fatty-acid amide,

N-permutation fatty-acid amide, a ketone compound, a urea compound, and ester are mentioned.

[0022] As for the infrared sensitization recording layer in the color record ingredient of this invention, the substantially more transparent one can raise image quality. In this case, after not carrying out solid-state distribution of a coupler and the coloring assistant and making a poorly soluble or insoluble organic solvent dissolve in water, a water soluble polymer is mixed with the aqueous phase which contains a surfactant further if needed as protective colloid, and this is used in the form of the distributed object which carried out emulsification distribution. It is desirable to use a surfactant from a viewpoint which makes emulsification distribution easy.

[0023] Next, the combination of an electron-donative color precursor (color coupler) and an electronic receptiveness compound (developer) is explained in full detail. Although a thoria reel methane system compound, a diphenylmethane system compound, a thiazin system compound, a xanthene system compound, a SUPIRO pyran system compound, etc. are mentioned as an electron-donative color precursor, since coloring concentration is high, a thoria reel methane system compound and a xanthene system compound are especially useful. The example of these matter is indicated by JP,61-24495,A at the detail. This invention is not limited by these although a typical compound is shown in the following.

[0024] 3 and 3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylamino phthalide (namely, crystal violet lactone), 3 and 3-bis(p-dimethylamino) phthalide, 3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(1, 3-dimethyl Indore-3-IRU) phthalide, 3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(2-methylindole-3-IRU) phthalide, 3-(o-methyl-p-dimethylaminophenyl)-3-(2-methylindole-3-IRU) phthalide, 4 and 4'-bis(dimethylamino) BENZUHI drine compounds benzyl ether, N-halophenyl leuco auramine and N- 2, 4, and 5-TORIKURORO phenyl leuco auramine -- Rhodamine B-anilinolactam, a rhodamine (p-nitro ANIRINO) lactam, A rhodamine B-(p-chloroanilino) lactam, 2-benzylamino-6-diethylamino fluoran, 2-

ANIRINO-6-diethylamino fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-diethylamino fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-cyclohexyl methylamino fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-isoamyl ethylamino fluoran, 2-(o-chloroanilino)-6-diethylamino fluoran, 2-octyl amino-6-diethylamino fluoran, 2-ethoxy ethylamino-3-chloro-2-diethylamino fluoran, 2-ANIRINO-3-chloro-6-diethylamino fluoran, benzoyl leuco methylene blue, p-nitrobenzyl leuco methylene blue; there are 3-methyl-spirodinaphthopyran, 3-ethyl-spirodinaphthopyran, 3,3'-dichlorospirodinaphthopyran, 3-benzyl-spirodinaphthopyran, a 3-propyl-spiro-dibenzo pyran, etc.

[0025] As an electronic receptiveness compound combined with these electron-donative colorlessness colors, acid, such as a phenolic compound, an organic acid or its metal salt, and an oxy-benzoate, is used. As an example of an electronic receptiveness compound, a 2 and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) propane (generic name bisphenol A), A 2 and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) pentane, 2, and 2-bis(4'-hydroxy-3', 5'-dichlorophenyl) propane, A 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) cyclohexane, 2, and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) hexane, 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) propane, 1, and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) butane, A 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) pentane, 1, and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) hexane, A 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) heptane, 1, and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) octane, A 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl)-2-methyl-pentane, A 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl)-2-ethyl-hexane, A 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) dodecane, 1, 4-bis(p-hydroxyphenyl cumyl) benzene, 1, 3-bis(p-hydroxyphenyl cumyl) benzene, bis(p-hydroxyphenyl) sulfone, Bisphenols, such as bis(3-allyl compound-4-hydroxyphenyl) sulfone and bis(p-hydroxyphenyl) benzyl-acetate ester 3, a 5-G alpha-methylbenzyl salicylic acid, 3, 5-G tertiary butyl salicylic acid, Salicylic acid derivatives, such as a 3-alpha-alpha-dimethylbenzyl salicylic acid and 4-(beta-p-methoxy phenoxy ethoxy) salicylic acid, Or the polyvalent metallic salt (especially zinc and aluminum are desirable), a para-hydroxybenzoic-acid benzyl ester, Oxy-benzoates, such as para-hydroxybenzoic-acid-2-ethylhexyl ester and beta-resorcinol acid-(2-phenoxy ethyl) ester p-phenylphenol, 3, 5-diphenyl phenol, a cumyl phenol, phenols, such as 4-hydroxy-4'-isopropoxy-diphenyl sulfone and 4-

hydroxy-4'-phenoxy-diphenyl sulfone, are mentioned, and independent -- or two or more sorts are mixed and it is used. In this, bisphenols are desirable for the purpose of the improvement in color-enhancing. It is desirable still more desirable that a color coupler uses it 50 to 800% of the weight, and a developer is 100 - 500 % of the weight.

[0026] When using the combination of an electron-donative color precursor and an electronic receptiveness compound in this invention, in order to promote the coloring reaction of a color coupler and a developer and to enable record with fewer heat energy, a sensitizer may be used together if needed. When the example of a sensitizer is given, p-benzyloxy benzyl benzoate, beta-naphthyl-benzyl ether, Octadecanamide, a stearyl urea, p-benzyl biphenyl, JI (2-methylphenoxy) ethane, JI (2-methoxy phenoxy) ethane, the beta-naphthol-(p-methylbenzyl) ether, alpha-naphthyl-benzyl ether, 1,4-butanediol-p-methylphenyl ether, 1,4-butanediol-p-isopropyl phenyl ether, 1,4-butanediol-p-tertiary octyl phenyl ether, 1-phenoxy-2-(4-ethyl phenoxy) ethane, 1-phenoxy-2-(4-KURORU phenoxy) ethane, 1,4-butanediol phenyl ether, the diethylene-glycol-screw-(4-methoxyphenyl) ether, 4-ethoxy phenyl-p-KURORU benzyl ether, a 1(4-methoxy-phenoxy)-2-phenoxy-propane, 1, a 3-screw-(4-methoxy phenoxy) propane, the 3-methyl-4-KURORU phenyl-p-methoxybenzyl ether, 3 The 5-dimethyl-4-KURORU phenyl-p-methoxybenzyl ether, The 4-KURORU phenyl-p-methoxybenzyl ether, a 1-phenoxy-2(4-methoxy-phenoxy)-propane, oxalic acid dibenzyl ester, di(p-methylbenzyl) oxalate ester, etc. are mentioned. these sensitizers are independent -- or it is mixed and used. In order to acquire sufficient heat responsibility, it is 20 - 200 % of the weight to use it ten to 200% of the weight to a developer desirable still more preferably. After a sensitizer creates a color coupler thru/or a developer, and heat eutectic beforehand, it may be used.

[0027] The electron-donative color precursor (color coupler) and electronic receptiveness compound (developer) which are used in this invention and which are a coloring component Although solid-state distribution may be carried out and you may only use into a sensible-heat layer, the viewpoint of the improvement in

transparency of a sensible-heat layer, The viewpoint of the ingredient shelf life before record of preventing contact of a coloring component in ordinary temperature (fogging prevention), and from a viewpoint of sensitivity control which is made to color with the laser energy of hope etc. [whether a respectively different microcapsule is made to connote a color coupler and a developer, and they are used and] Microencapsulate either a color coupler or a developer and another side [whether solid-state distribution is carried out and] Or after making the organic solvent of insolubility or difficult nature dissolve in water, a water soluble polymer is mixed with the aqueous phase which contains a surfactant further if needed as protective colloid, and this is used in the form of the distributed object which carried out emulsification distribution. It is desirable to use a surfactant from a viewpoint which makes emulsification distribution easy.

[0028] The microcapsule which made the diazo compound and electron-donative colorlessness color of this invention contain can be prepared by approaches given in JP,59-190886,A, such as interfacial polymerization, an internal polymerization method, and an external polymerization method. Although the polymerization of the poly urea which forms the wall of a microcapsule, and the polyurethane can be carried out by the approach of the above-mentioned publication of a corresponding monomer and it can obtain, it is determined that the amount of the monomer used will become the mean particle diameter 0.3micro-12micro of this MAII clo capsule and wall thickness 0.01-0.3. Moreover, a diazo compound and an electron-donative colorlessness color are 0.05 - 5.0 g/m2. Applying is desirable.

[0029] Although any approach of interfacial polymerization, an internal polymerization method, and an external polymerization method is employable as manufacture of the microcapsule used by this invention, after emulsifying the heart matter which contained diazonium salt, an electron-donative colorlessness color, etc. especially in the water solution which dissolved the water-soluble compound, it is desirable to adopt the interfacial polymerization which makes the wall of a high polymer form in the perimeter of the oil droplet. the reactant which

forms a macromolecule -- the interior of an oil droplet -- or it can add also to the exterior of an oil droplet.

[0030] As an example of a high polymer, polyurethane, poly urea, a polyamide, polyester, a polycarbonate, formaldehyde resin, melamine resin, polystyrene, a styrene methacrylate copolymer, a styrene-acrylate copolymer, etc. are mentioned. Desirable polymeric materials are polyurethane, poly urea, a polyamide, polyester, and a polycarbonate, and are polyurethane and poly urea especially preferably. Two or more sorts of high polymers can also be used together.

[0031] Gelatin, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, etc. are mentioned as an example of said water soluble polymer. For example, when using poly urea as a capsule wallplate, a microcapsule wall can be made to form easily by making polyamine, such as polyisocyanate, such as diisocyanate, triisocyanate, tetra-isocyanate, and a polyisocyanate prepolymer, and diamine, triamine, a tetra-amine, the prepolymer containing two or more amino groups, a piperazine, its derivative, or polyol react by interfacial polymerization in a drainage system solvent. Moreover, the composite wall which consists of the composite wall or polyurethane which consists of poly urea and a polyamide, for example, and a polyamide can be adjusted by warming, after adjusting pH of the emulsification medium used as reaction mixture using polyisocyanate, acid chloride or polyamine, and polyol. The detail of the manufacture approach of a composite wall which consists of these poly urea and polyamides is indicated by JP,58-66948,A.

[0032] Furthermore, the microcapsule which made the diazo compound and electron-donative colorless color of this invention contain The solution which dissolved the heart matter and the congener which reacts mutually and generates a high polymer, or a compound of a different kind in the non-aqueous solvent which has the boiling point below 95-degreeC more than 40-degreeC by ordinary pressure Making a reaction container reduced pressure after distributed emulsification into a hydrophilic protective colloid solution, carry out the

temperature up of the system, make a non-aqueous solvent distill off, and a wall morphogenetic substance is moved to an oil droplet front face. And the microcapsule which the macromolecule generation reaction by the polyaddition and the polycondensation was advanced on the oil droplet front face, was made to form wall membrane, and was manufactured and which does not contain a solvent substantially may be used.

[0033] The heart matter of the microcapsule used by this invention can also be made to contain an infrared light absorbing material. They may be made to contain the exterior of a microcapsule, or in a microcapsule wall. Coincidence may be made to contain in two or more places.

[0034] Solid-state distribution of the coupling component used for this invention, an alkali, and the other coloring assistants can be carried out with a water soluble polymer by a sand mill etc., and they can also be used. The water soluble polymer used as a desirable water soluble polymer when preparing a microcapsule is mentioned (for example, refer to JP,59-190886,A). In this case, to a water soluble polymer solution, a diazo compound, a coupling component, and a coloring assistant are supplied, respectively so that it may become 5 - 40% of the weight. As for the distributed grain size, being set to 10micro or less is desirable.

[0035] The infrared light absorbing material used in this invention is explained in full detail. As an infrared light absorbing material used in this invention Although the coloring matter that absorption of a light field is small and absorption of an infrared light field is especially large is desirable, even if it has absorption-maximum wavelength to a light field and is coloring it in the state of a water solution in the condition of having dissolved in the water solution or the organic solvent, besides it change of the molecule's existence condition based on [when it is made dryness except for the moisture of this water solution] the chemical structure of coloring matter -- the absorption-maximum wavelength of a light field -- a long wave -- coloring matter which is shifted to a side, i.e., an infrared region, is also desirable. Since it achromatizes after a recording layer is dried even if it is

coloring at the time of spreading when such coloring matter is added to a recording layer, it is because the absorption efficiency of infrared light can also be raised the top which can carry out near of the natural complexion of a record ingredient to white or colorlessness. Cyanine dye has especially such a property and is more desirable for this invention. even if it be coloring matter which do not have such a property as well as cyanine dye , absorption maximum wavelength can be shift to an infrared region by the approach of make coloring matter stick to a nonphotosensitivity silver halide particle , the approach of dissolve coloring matter in high-boiling point oil , and carry out emulsification distribution , the approach of make coloring matter the shape of a particle and carry out solid-state distribution , the approach in which coloring matter be make to exist as a meeting object (for it to be call floc) . After dissolving a color in water and considering as a water solution from a viewpoint of the manufacture fitness of a thermal recording ingredient also in these approaches, the approach of making it exist as floc in a sensible-heat layer except for this moisture is desirable.

[0036] In this invention, if the infrared-absorption matter with which the oscillation wavelength and 20nm or more absorption-maximum wavelength of the infrared laser to be used differ from each other is used, the heat energy changed in order for the absorption efficiency of the infrared light energy which an infrared light absorbing material absorbs to fall cannot become small according to it, and this infrared sensitization recording layer cannot be colored. In this invention, the example of the infrared light absorbing material used especially preferably is shown below.

[0037] (1) Cyanine dye : [0038]

[Formula 1]



[0039]

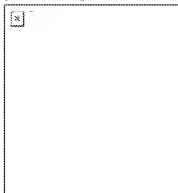
[Formula 2]



[0040] However, n is 2 or 3.

[0041]

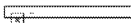
[Formula 3]



[0042] However, R is a hydrogen atom or a dimethylamino radical.

[0043]

[Formula 4]



[0044] However, A is a radical expressed with the following formula.

[0045]

[Formula 5]



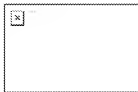
[0046]

[Formula 6]



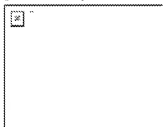
[0047]

[Formula 7]



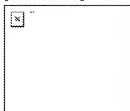
[0048]

[Formula 8]



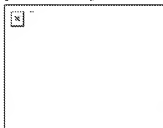
[0049]

[Formula 9]



[0050]

[Formula 10]



[0051] Moreover, B is a radical expressed with the following formula.

[0052]

[Formula 11]



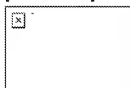
[0053]

[Formula 12]



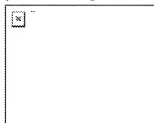
[0054]

[Formula 13]



[0055]

[Formula 14]



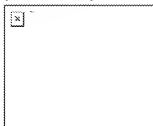
[0056]

[Formula 15]



[0057]

[Formula 16]



[0058] In above-mentioned - (** 5) (** 16), R is an alkyl group, X is a counter ion, you may permute by the benzene ring or the naphthalene ring by the chlorine atom, the alkyl group, the alkoxy group, or the aryl group, and n is the integer of 0-3.

[0059]

[Formula 17]



[0060] However, R is an alkyl group and X is a halogen atom.

[0061]

[Formula 18]



[0062] however, R -- the alkyl group which is not permuted [a permutation or], an alkoxy group, or an alkenyl radical -- in X, Y expresses the benzene sulfonate which is not permuted [a halogen atom, perchlorate, a permutation, or], PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl carboxylate, and n expresses the integer of

0-3 for a hydrogen atom or a halogen atom.

[0063]

[Formula 19]



[0064] However, R1 and R2 And R3 You may differ, even if mutually the same, and it is the alkyl group which is not permuted [a permutation or], respectively, and X- is fault halogen acid ion, toluenesulfonic acid ion, or alkyl-sulfuric-acid ion. n is the integer of 0-3, and while a halogen atom exists in at least one of the 4th place of an India renin ring, the 5th place, the 6th place, and the 7th place, depending on the case, a halogen atom may exist in other locations further. Or the benzene ring may be permuted by the case by an alkyl group, the alkoxy group, the hydroxy group, the allyl group, or the allyl compound carbonyl group.

[0065]

[Formula 20]



[0066] However, A1 And A2 It is an atomic group are the alkyl group which is not permuted [a hydrogen atom a permutation, or], respectively, and required for Z to form the heterocycle of 5 members, R1, R3, R4, and R5. It is the alkyl group which is not permuted [a hydrogen atom a permutation, or], respectively, and is R5. The heterocycle of 6 members may be formed with Z. R2 The methine group or nitrogen atom which is not permuted [a permutation or] is expressed, X- is the benzene sulfonate which is not permuted [halogen ion, perchlorate, a

permutation, or], PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl carboxylate, and n is the integer of 0-2.

[0067]

[Formula 21]



[0068]

[Formula 22]



[0069]

[Formula 23]



[0070] However, phi and psi are the ** Indore ring which the aromatic series ring may condense, thiazole ring residue, oxazole ring residue, selenazole ring residue, imidazole ring residue, or pyridine ring residue, respectively, L is a connection radical for forming mono-carbocyanine, dicarbocyanine, TORIKARUBO cyanine, or tetra-carbocyanine, and m is 0 or 1.

[0071] (2) SUKUWARIUMU system coloring matter : [0072]

[Formula 24]



[0073]

[Formula 25]



[0074] (3) Indophenol system coloring matter : [0075]

[Formula 26]



[0076] However, X and Y are a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, or a halogen atom, respectively, and are R1 and R2. And R3 It is the alkyl group which is not permuted [the permutation of a hydrogen atom, and C1 - C20 or], an aryl group, heterocycle, or a cycloalkyl radical, respectively, and A is -NHCO- or -CONH-.

[0077] (4) Metallic complex system coloring matter : [0078]

[Formula 27]



[0079] However, R1 -R4 It is an alkyl group or an aryl group, respectively, and M is the transition-metals atoms (nickel etc.) of bivalence.

[0080]

[Formula 28]



[0081] However, R1 And R2 It is an alkyl group or a halogen atom, respectively, and M is the transition-metals atoms (nickel etc.) of bivalence.

[0082]

[Formula 29]



[0083] However, R1 And R2 It is the alkyl group or aryl group which is not permuted [a permutation or], respectively, and is R3. The transition-metals atoms (nickel etc.) of bivalence and n of an alkyl group, a halogen atom or -N (R4) (R5) radical (it is here and R4 and R5 are the alkyl groups or aryl groups which are not permuted [a permutation or], respectively), and M are the integers of 0-3.

[0084]

[Formula 30]



[0085] However, a cation required if [Cat] is neutrality, in order that it may close complex salt, and M are nickel, Cu, Co, Pd, or Pt, and n is 1 or 2.

[0086]

[Formula 31]



[0087] However, a cation required if [Cat] is neutrality, in order that it may close complex salt, and M are nickel, Cu, Co, Pd, or Pt, and n is 1 or 2.

[0088]

[Formula 32]



[0089] However, X is a hydrogen atom, a bromine atom, or a methyl group, n is the integer of 1-4, and A is quaternary ammonium.

[0090]

[Formula 33]

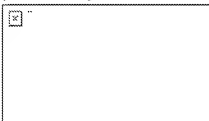


[0091] However, X1 And X2 They are a nitro group or a halogen atom, respectively. m and n are the integer of 1-3, and R1, respectively. And R2, respectively Amino group, They are a monoalkylamino radical, a dialkylamino radical, an acetylamino radical, and a benzoylamino radical (a permutation benzoylamino radical is included). X1 You may differ, even if X2, m and n, and R1 and R2 are mutually the same respectively. M is Cr or Co atom and Y+ is hydrogen, sodium, a potassium, ammonium, aliphatic series ammonium (permutation aliphatic series ammonium is included), or aliphatic series ammonium.

[0092] (5) A naphthoquinone system, anthraquinone system coloring matter :

[0093]

[Formula 34]



[0094] However, R is a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an amino

group, or a permutation amino group.

[0095]

[Formula 35]



[0096] However, R is a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an amino group, or a permutation amino group.

[0097]

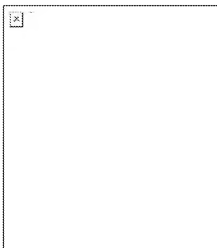
[Formula 36]



[0098] However, R is a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, or a permutation amino group.

[0099]

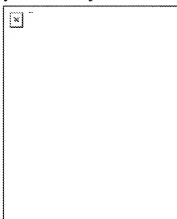
[Formula 37]



[0100] However, X is a halogen atom and n is the integer of 0-10.

[0101]

[Formula 38]



[0102] However, X is a halogen atom.

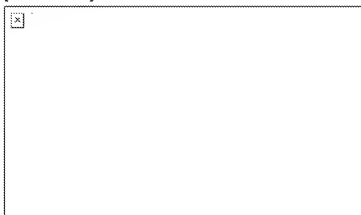
[0103]

[Formula 39]



[0104]

[Formula 40]



[0105] The inside of a formula, and Z1 And Z2 The nonmetal atom group for forming a ring, and R1 And R2 Alkyl group, R3 And R5 Respectively A hydrogen atom or an atom required to connect and form a five-membered ring, R4 A hydrogen atom or a univalent radical, and X- Halogen ion, perchlorate, They are the benzene sulfonate which is not permuted [a permutation or], PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl carboxylate.

[0106]

[Formula 41]

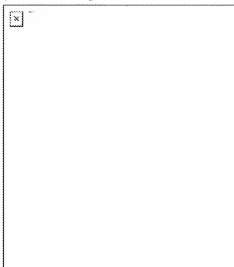


[0107] A nonmetal atom group for Z to form the benzene ring, a naphthalene ring, or a complex aromatic series ring among a formula, The atomic group for an atom required for T forming 5 or 6 membered-rings and Q connecting N and C, and forming 5, 6, or 7 membered-rings, The trivalent connection radical which 5 or seven methine groups are connected by conjugated double bond, and produces L, X - Benzene sulfonate which is not permuted [halogen ion, perchlorate, a permutation, or], They are PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl

carboxylate.

[0108]

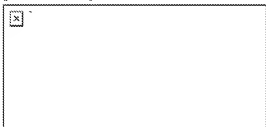
[Formula 42]



[0109] The inside of a formula and R are the benzene ring condensed to a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, or a pyridine ring, and R1. And R2 A hydrogen atom, an alkyl group or an aryl group, and Z are atomic groups required to complete conjugate between the nitrogen atoms of the pyrrocoline nucleus which has a nitrogen atom or an oxygen atom in an end.

[0110]

[Formula 43]

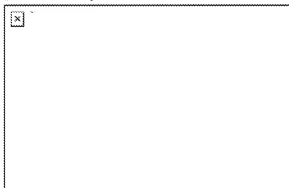


[0111] The inside of a formula, and Z1 And Z2 The alkyl group which may differ even if it connects mutually, and it forms a ring or is mutually the same, An aryl group or an alkenyl radical, and Q A nitrogen atom or a permutation, an unsubstituted methine group, R1 and R2 And R3 [whether these at least one

radical connects with L, and forms a ring, and] Or the alkyl group, aryl group, or alkenyl radical which may be different even if mutually the same, The trivalent radical with which it connects and which, as for L, a permutation, unsubstituted methine groups, these 3 and 5, or seven pieces become so that conjugated double bond may be formed, G is an atomic group required in order to form 5 or 6 membered-rings, and X. - Halogen ion, They are the benzene sulfonate which is not permuted [perchlorate, a permutation, or], PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl carboxylate.

[0112]

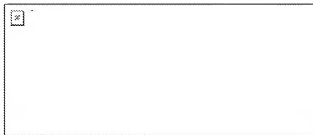
[Formula 44]



[0113] The inside of a formula, and Z1 And Z2 An atomic group required to form nitrogen-containing heterocycle and Z3 A divalent hydrocarbon group required to form 5 or 6 membered-rings and R1 And R2 A hydrogen atom or an alkyl group, and A are an oxygen atom, a sulfur atom, an imino group, l, m and n0 or 1, p and q0, 1, or 2.

[0114]

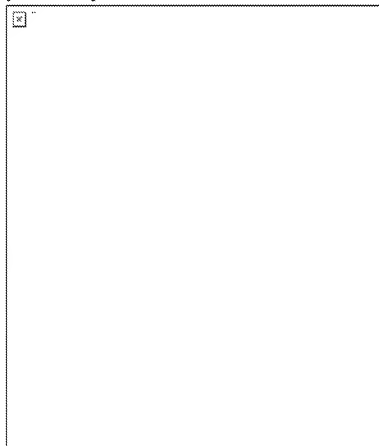
[Formula 45]



[0115] The TORIMECHIN chain or pentamethine chain with which, as for L, it comes to connect a methine group or these by conjugated double bond among a formula, E is an oxygen atom, a sulfur atom, NR₄, and R₁. And R₄ [whether it connects mutually and a ring is formed and] Or the alkyl group, aryl group which may differ from each other even if mutually the same, An alkenyl radical, an alkynyl group, a heterocycle radical, the amino group, a hydrazino radical, R₂ A hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, or a heterocycle radical, R₃ It is the substituent connected by a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a nitro group, a hydroxyl group, a carboxyl group and its salt, an alkyl group, an aryl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, a heterocycle radical or the oxygen atom, the sulfur atom, the nitrogen atom, and the carbonyl group.

[0116]

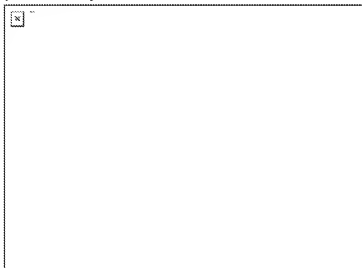
[Formula 46]



[0117] The inside of a formula, R1, and R2 And R3 A hydrogen atom, an alkyl group, a halogen atom, or an oxygen atom, A sulfur atom, a nitrogen atom, a carbonyl group, the substituent connected by the sulfonyl group, n is 0-3, and R4. And R5 The hydrogen atom which may differ even if it joins together mutually, and it forms a ring or is mutually the same, An alkyl group or an aryl group, and R6 R7 And an alkyl group, an alkoxy group, A cyano group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group, a carbamoyl group or a sulfonyl group, and Ar of a halogen atom, the acylamino radical, an alkoxy carbonylamino radical or an ureido radical, and X are an aryl group or a heteroaryl radical.

[0118]

[Formula 47]

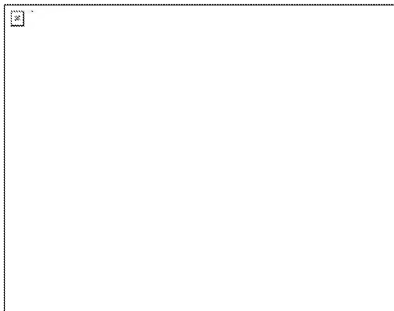


[0119] The inside of a formula, and R1 And R2 An alkyl group, an aryl group, a cycloalkyl radical, or a HETARIRU radical, R3, R4, R5, and R6 And R7 [whether it joins together mutually / such arbitration / two /, and the fat ring or heterocycle of 5 - 7 member is formed, and] Or the hydrogen atom which may differ even if mutually the same, an alkyl group, an aryl group, A HETARIRU radical, a halogen atom, a cyano group or an oxygen atom, a sulfur atom, a nitrogen atom, A carbonyl group, the substituent connected by the sulfonyl group, and Y an oxygen atom, a sulfur atom, a selenium atom, a tellurium atom, a nitrogen atom

or the Lynn atom, and A and Z When an atom required to form a fat ring or heterocycle independently respectively, however Y are a nitrogen atom or the Lynn atom An atom required for Z to form cyclic structure and n are 0-2X. - Halogen ion, They are the benzene sulfonate which is not permuted [perchlorate, a permutation, or], PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl carboxylate.

[0120]

[Formula 48]

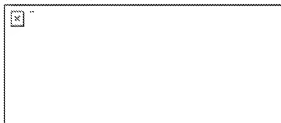


[0121] R among a formula An alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, or a HETARIRU radical, R1, R2, R3, and R4 And R5 [whether it joins together mutually / such arbitration / two /, and the fat ring or heterocycle of 5 - 7 member is formed, and] Or even when it is mutually the same, they are the hydrogen atom which may differ, an alkyl group, an aryl group, a HETARIRU radical, a halogen atom, a cyano group or an oxygen atom, a sulfur atom, a nitrogen atom, a carbonyl group, and the substituent connected by the sulfonyl group. A -COR6, -CO two R6, -CONHR6, and -CON (R6)2, - SO two R6, -SO2 NHR6, -SO2 N (R6)2, and -SR6 Or it is -CN. B -NHR6, -N (R6)2, -OR6, and -SR6 or -- or it is R6 -- or A and B -- mutual -- association or R3 Or R4 The fat ring or heterocycle of 5

- 7 member may be formed unitedly. R6 An alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group or a HETARIRU radical, an atom required for Y to form 5 or 6 membered-rings, an atomic group required for Z to form the fat ring or heterocycle of 5 - 7 member, and n are 0-5.

[0122]

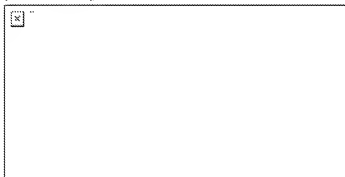
[Formula 49]



[0123] The inside of a formula, R1, R2, and R3 And R4 [whether it joins together mutually / such arbitration / two /, and the fat ring or heterocycle of 5 - 7 member is formed, and] Or the hydrogen atom which may differ even if mutually the same, an alkyl group, an aryl group, A HETARIRU radical, a hydroxy group, a halogen atom, a cyano group or an oxygen atom, a sulfur atom, a nitrogen atom, a carbonyl group, the substituent connected by the sulfonyl group or R5, R6, R7, or R8 The fat ring or heterocycle of 5 - 7 member may be formed unitedly. The hydrogen atom which may differ even if it joins together mutually [such arbitration / two], and R5, R6, R7, and R8 form the fat ring or heterocycle of 5 - 7 member or are mutually the same, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group or a HETARIRU radical, and n and m are 1-4.

[0124]

[Formula 50]



[0125] The substituent with which R was connected by a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, a HETARIRU radical, a halogen atom, a cyano group or an oxygen atom, the sulfur atom, the nitrogen atom, the carbonyl group, and the sulfonyl group, the atomic group in which Z forms the nitrogen content heterocycle, ring, or fusion ring of 5 - 7 member, and n are 0-2 among a formula.

[0126] It is desirable to contain in a recording layer in the condition of being 50nm, with superior wavelength, and having absorption-maximum wavelength in the range of 700-1300nm from the absorption-maximum wavelength of the water solution of this coloring matter from a viewpoint which raises the absorption efficiency of infrared light while the infrared light absorbing material used by this invention raises the whiteness degree of the natural complexion of a reproduction material.

[0127] As the approach of changing into the above-mentioned condition, there are an approach of making an infrared light absorbing material sticking to a nonphotosensitivity silver halide particle, the approach of dissolving this light absorption matter in high-boiling point oil, and carrying out emulsification distribution, an approach of making this matter the shape of a particle and carrying out solid-state distribution, an approach in which this matter is made to exist as a meeting object (for it to also be called floc). After dissolving an infrared light absorbing material in water and considering as a water solution from a viewpoint of the manufacture fitness of a color record ingredient also in these approaches, the approach of making it exist as floc in a recording layer except for this moisture is desirable.

[0128] the infrared light absorbing material used by this invention -- every recording layer -- 0.01 - 5 g/m² -- desirable -- 0.05 - 2 g/m² It contains so that it may become. As optical density in each absorption-maximum wavelength, these infrared light absorbing materials need at least 0.5 and to exist in a recording layer so that it may become 1.0 or more preferably in order to absorb infrared light effectively.

[0129] The color record ingredient of this invention prepares the coating liquid containing a coloring component and an infrared light absorbing material, or other additives, on base materials, such as paper and a synthetic-resin film, is chosen as the well-known method of application (the 1987 Asakura Publishing issue), for example, Yuji Harasaki work "coating engineering" 253 page, from the approach of a publication, and prepares a recording layer by the multilayer or coincidence multilayer spreading serially.

[0130] In the color record ingredient of this invention, while applying recording layer liquid to insurance and homogeneity In order to hold the reinforcement of a paint film, methyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, Hydroxyethyl cellulose, starch, gelatin, polyvinyl alcohol, Carboxy denaturation polyvinyl alcohol, polyacrylamide, polystyrene, and its copolymer, Polyamide resin etc. can also be used for polyester and its copolymer, polyethylene and its copolymer, an epoxy resin, acrylate, methacrylate system resin and its copolymer, and a polyurethane resin list at the time of spreading, ***** (ing) it in them as a binder.

[0131] moreover, in the color record ingredient of this invention, in order to prevent destruction of the paint film by physical force, such as etc., break -- scratch -- rub --, adhesion of moisture, etc., it is also desirable to use together the matter which it combines [matter] with these BAIDA and chemistry targets, and makes the reinforcement of a paint film discover, for example, the dialdehydes to the boric acid to polyvinyl alcohol or gelatin, and divinyl sulfones.

[0132] Furthermore, a recording layer can also be applied after preparing the interlayer who indicated to JP,61-54980,A etc. on a base material.

[0133] a thing transparent as a base material used for this invention, and an opaque thing -- all can be used. As those things, what carried out the coat of the white pigments to what laminated the high polymer film on paper, a synthetic paper, and paper, the aluminum vacuum evaporation base, and a high polymer film, the thing which laminated the high polymer film further of a different kind in the high polymer film can be mentioned. As paper used for a base material, each paper base material used for the usual impact paper, a thermal paper, dry type

and wet diazo tracing paper, etc. can be used, and also the heat extract pH by which sizing was carried out with neutral sizing compounds, such as an alkyl ketene dimer, can also use the alkaline paper (for example, JP,55-14281,A) of 6-9.

[0134] moreover, polyolefine films, such as cellulosic films, such as polyester film, such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate, and a triacetic-acid cellulose film, a polystyrene film, a polypropylene film, and a polyethylene film, a polyimide film, a polyvinyl chloride film, a polyvinylidene chloride film, a polyacrylic acid copolymer film, a polycarbonate film, etc. are mentioned, and independent [in these] as things other than the paper used for a base material, -- or it sticks and can use. As thickness of a base material, although a thing (10-200micro) is used, what performed tropicalization and antistatic treatment if needed is desirable.

[0135] In this invention, in order to prevent that a recording layer exfoliates from a base material, before applying a recording layer on a base material, it is desirable to prepare an under coat in a base material. Gelatin, a synthetic macromolecule latex, a nitrocellulose, etc. are used as a material of undercoat. The coverage of undercoat is 0.1 g/m² - 2.0 g/m². It is desirable that it is in the range and they are 0.2 g/m² - 1.0 g/m² especially. The range is desirable.

[0136] In the infrared sensitization recording layer of the color record ingredient of this invention, when said infrared light absorbing material which can absorb infrared light and can be transformed to heat contains or more in any one inside the interior of a microcapsule, the exterior, and a wall, the infrared light by which said infrared light absorbing material was irradiated is absorbed, and the energy is transformed into heat energy. Said microcapsule is heated by this and it becomes matter permeability, and the reacting matter of microcapsule inside and outside carries out transparency contact, and colors a microcapsule wall.

[0137] That to which the laser beam used by this invention has the wavelength in an infrared region is used. As the example, He-Ne laser, an argon laser, carbon dioxide laser, an YAG laser, YLF laser, dye laser, semiconductor laser, etc. are

mentioned.

[0138]

[Effect of the Invention] In the record ingredient which prepared at least two layers of infrared sensitization recording layers which absorb and color infrared light on the base material If the infrared photosensitivity color record ingredient with which this recording layer is characterized by the ability to absorb the infrared light from which wavelength differs respectively, and color it to a different hue is used The multicolor color picture which does not almost have coloring of the white section and moreover does not have color mixture was obtained by using the laser with which oscillation wavelength differs, and irradiating laser, adjusting the energy which a record ingredient receives.

[0139]

[Example] This invention is not limited by these, although it is shown below, using as an example the example of production of the full color record ingredient which consists of three colors of yellow, a Magenta, and cyanogen in order to make effectiveness of this invention still clearer. In addition, as long as "%" is unstated especially in an example, "% of the weight" shall be meant.

[0140] (Example 1)

(1) After dissolving the preparation (preparation of capsule liquid containing electron-donative color precursor) crystal BAIORETO lactone (electron-donative color precursor) 3 section of cyanogen recording layer liquid in the ethyl-acetate 20 section, the alkyl naphthalene (high-boiling point solvent) 20 section was added and heated to this, and it mixed to homogeneity. FUTARU-ized gelatin after adding the 1 / 3 addition-product (D-110 N Takenate: trade name by Takeda Chemical Industries, Ltd.) 15 section of xylene diisocyanate / trimethylol propane in obtained solution and agitating in it at homogeneity 6% -- in addition to the solution which added the dodecyl sulfonic-acid sodium 2% water-solution 2 section, emulsification distribution was carried out into the water-solution 54 section using the homogenizer. After having added the water 68 section to the obtained emulsification dispersion liquid, mixing and making it homogeneity, it

heated at 40 degrees C, agitating this mixed liquor, and the capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and capsule liquid was obtained so that the mean particle diameter of a microcapsule might be set to 1.6 micrometers.

[0141] (Preparation of electronic receptiveness compound dispersion liquid) The bisphenol A (developer) 30 section was supplied to the gelatin 4% water-solution 150 section, it distributed for 24 hours using the ball mill so that mean particle diameter might be set to 1.2 micrometers, and dispersion liquid were obtained.

[0142] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 1.5g (it is $\lambda_{\text{max}}=720\text{nm}$ in methanol solution) of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 51 was dissolved in distilled water, and it could be 100g. With 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount churning of the 10g of this water solution was carried out.

[0143]

[Formula 51]



[0144] (Preparation of coating liquid) The capsule liquid 50 section and the electronic receptiveness compound dispersion-liquid 100 section containing an electron-donative color precursor were mixed, the infrared light absorption coloring matter solution 30 section was added further, and cyanogen heat-sensitive recording layer coating liquid was obtained.

[0145] (2) Ushiro who dissolved the preparation (preparation of capsule liquid containing diazo compound) 4-N-(2-(2, 4-G tert-amyl phenoxy) butyryl) PIPERAJINOBENZEN diazonium hexafluoro phosphate (diazo compound: decompose with light with a wavelength of 365nm) 2.0 section of Magenta recording layer liquid in the ethyl-acetate 20 section -- the alkyl naphthalene 20 section was added and heated further, and it mixed to homogeneity. One third of

the addition product (capsule wall agent) 15 sections of KISHIRI resin isocyanate / trimethylol propane were added in the obtained solution, it mixed to homogeneity, and the solution of a diazo compound was obtained.

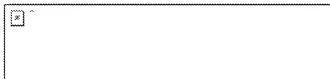
[0146] the solution of the obtained diazo compound -- FUTARU-izing -- it added in the solution which mixed the gelatin 6% water-solution 54 section and the 2-% of the weight water-solution 2 section of dodecyl sulfonic-acid sodium, and emulsification distribution was carried out using the homogenizer. The water 68 section was added to the obtained emulsification dispersion liquid, it heated at 40 degrees C, mixing and agitating to homogeneity, and the capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and the capsule solution was obtained so that the mean particle diameter of a capsule might be set to 1.1 micrometers.

[0147] (Preparation of coupler dispersion liquid) the 1-(2'-octyl phenyl)-3-methyl-5-pyrazolone (coupler) 30 section -- gelatin 4% -- after supplying in the water-solution 150 section, it distributed for 24 hours using the ball mill, and the dispersion liquid whose mean particle diameter of a coupler is 1.2 micrometers were obtained.

[0148] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 1.0g of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 52 was dissolved in distilled water, and it could be 100g. When it diluted to concentration 10⁻⁵M and having been measured by the Shimadzu spectrophotometer, the maximum absorption wavelength was 650nm. This 1%, with 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount churning of the 10g of the water solutions was carried out.

[0149]

[Formula 52]



[0150] (Preparation of coating liquid) a diazonium compound/coupler is set to two thirds by the weight ratio in the capsule liquid and coupler dispersion liquid

containing a diazo compound -- as -- mixing -- further -- the infrared light absorption coloring matter solution 50 section -- in addition, coating liquid was obtained.

[0151] (3) After dissolving the preparation (preparation of the capsule liquid containing a diazo compound) 2 of yellow recording layer liquid, and the 5-dibutoxy-4-TORIRUCHIOBENZEN diazonium hexafluoro phosphate (diazo ****; decompose with light with a wavelength of 420nm) 3.0 section in the ethyl-acetate 20 section, the alkyl naphthalene 20 section was added and heated as a high-boiling point solvent to this, and it mixed to homogeneity. In the obtained solution, the 15 sections of 1/3 addition products of xylylene diisocyanate / trimethylol propane were added as a capsule wall agent, it mixed to homogeneity, and the solution of a diazo compound was obtained.

[0152] The solution of the obtained diazo compound was added in the solution which mixed the 6-% of the weight water-solution 54 section of FUTARU-ized gelatin, and the dodecyl sulfonic-acid sodium water-solution 2 section, and emulsification distribution was carried out using the homogenizer. The solution which added the water 68 section to the obtained emulsification dispersion liquid, and was mixed to homogeneity was heated at 40 degrees C, stirring further, the capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and the capsule solution was obtained so that the mean particle diameter of a capsule might be set to 1.0 micrometers.

[0153] (Preparation of coupler dispersion liquid) The 2-chloro-5-(3-(2, 4-G tert-pentyl) phenoxy propylamino) acetoacetanilide 2 section and 1 and 2, and 3-triphenyl guanidine 10 section was supplied in the 4 % of the weight water-solution 200 section of gelatin, and was distributed for 24 hours using the ball mill, and the dispersion liquid whose mean particle diameter of a coupler is 1.2 micrometers were obtained.

[0154] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 1.8g (it is lambdamax700nm in methanol solution) of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 53 was dissolved in distilled water,

and it could be 100g. This 1%, with 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount churning of the 10g of the water solutions was carried out.

[0155]

[Formula 53]



[0156] (Preparation of coating liquid) in the capsule liquid and coupler dispersion liquid containing a diazo compound, the ratio of a diazonium compound/coupler is set to two thirds by the weight ratio -- as -- mixing -- further -- the infrared light absorption coloring matter solution 50 section -- in addition, coating liquid was obtained.

[0157] (4) The 15% water-solution 3 of polyacrylic acid (trade-name JURIMA AC-10L: Nippon Junyaku, Inc. make) section was added to the 15 % of the weight water-solution 10 of preparation gelatin section of interlayer liquid, it mixed to homogeneity, and interlayer liquid was obtained.

[0158] (5) 15g (hide phosphorus Z: trade name by Chukyo fats-and-oils incorporated company) of 40% dispersion liquid of zinc stearates was added in the liquid which mixed 10g of 30% dispersion liquid of the 100g of 6% water solutions and the epoxy denaturation polyamide (floor-line-71: trade name by Toho Chemical Co., Ltd.) of the preparation itaconic-acid denaturation polyvinyl alcohol (KL-318: trade name by Kuraray Co., Ltd.) of protective layer liquid, and protective layer liquid was obtained in it.

[0159] (6) The preparation 2-(3, 5-G t-butyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzo triazole 10 section of ultraviolet absorption agent layer liquid, The 2-(5-t-butyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol 26 section and the 2-(3-t-butyl-5-sec-butyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol 47 section (all are ultraviolet ray absorbers) It added in the solution which mixed the TORINO nil phosphate (high-boiling point solvent) 42 section and the ethyl-acetate 47 section respectively, and the heating

dissolution was carried out. The obtained solution was thrown into the gelatin 8% water-solution 1,000 section which added the triisopropyl naphthalene sulfonic-acid soda 10 section, and emulsification distribution was carried out so that mean particle diameter might be set to 0.4 micrometers using a colloid mill. To the obtained emulsification dispersion liquid, the gelatin 8% solution 200 section was added further, and ultraviolet absorption agent layer liquid was obtained to them.

[0160] (7) On one side of the base material which carried out the double-sided lamination with the polyethylene which contained titanium oxide in the production paper of fine quality of a record ingredient, multilayer multistory spreading was carried out, it dried and the multicolor thermal recording ingredient was obtained so that it might become cyanogen recording layer liquid, ultraviolet absorption agent layer liquid, Magenta recording layer liquid, interlayer liquid, yellow recording layer liquid, and protective layer liquid from a base material side at order. Coverage is the solid content conversion after desiccation, and cyanogen heat-sensitive recording layers are 6.1 g/m². Ultraviolet ray absorbent layers are 2.0 g/m². Magenta heat-sensitive recording layers are 7.8 g/m². Interlayers are 1.0 g/m². Yellow heat-sensitive recording layers are 7.2 g/m². It reaches and protective layers are 2.0 g/m². Each coating liquid was applied so that it might become. after spreading -- drying -- a spectrum -- when the reflectance spectrum was measured, as for the cyanogen recording layer, 840nm and a Magenta recording layer were found [810nm and a yellow recording layer] by that the infrared-absorption matter which has absorption-maximum wavelength in 790nm contains.

[0161] (8) using the infrared laser record profit **** record ingredient, semiconductor laser (SLD 304-1 made from SONY) with a wavelength of 785nm was irradiated from the protective layer side at the image, and the yellow record image was obtained. The output of laser is 2 40 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.45 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter.

[0162] Next, after emission center wavelength put for 10 seconds to the bottom of the ultraviolet ray lamp of output 40W by 420nm and carried out optical fixing of the yellow recording layer, subsequently to the image, semiconductor laser (SLD 304-24 made from SONY) with a wavelength of 807nm was irradiated, and the Magenta record image was obtained. The output of laser is 2 60 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.60 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter.

[0163] After emission center wavelength put for 15 seconds to the bottom of the ultraviolet ray lamp of output 40W by 365nm and furthermore carried out optical fixing of the Magenta heat-sensitive recording layer next, semiconductor laser (SLD 304-3 made from SONY) with a wavelength of 830nm was irradiated at the last at the image, and the cyanogen record image was obtained. The output of laser is 2 80 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.75 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter. Thus, the image part which record of yellow, a Magenta, and cyanogen overlapped was colored black blue green [the part which, as for the image part to which as for the image part which the record of yellow and a Magenta other than yellow, a Magenta, and each coloring image of cyanogen overlapped, record of a Magenta and cyanogen overlapped red record of yellow and cyanogen overlapped].

[0164] (Example 2)

(1) Preparation of cyanogen recording layer liquid (an electron-donative color precursor) After dissolving the preparation 3-(1-ethyl-2-methylindole-IRU)-3-(4-diethylamino-2-methylphenyl)-4-aza-phthalide (electron-donative color precursor) 10 section of the capsule liquid to contain in the ethyl-acetate 24 section, The alpha-isopropyl phenyl-beta-phenyl ethane (high-boiling point solvent) 14 section was added and heated to this, and it mixed to homogeneity. FUTARU-ized gelatin after adding the 1 / 3 addition-product (D-110 N Takenate: trade name by Takeda Chemical Industries, Ltd.) 20 section of xylene diisocyanate /

trimethylol propane in obtained solution and agitating in it at homogeneity 8% -- in addition to the solution which added the dodecyl sulfonic-acid sodium 10% water-solution 5 section, emulsification distribution was carried out into the water-solution 70 section using the homogenizer. After having added the water 20 section to the obtained emulsification dispersion liquid, mixing and making it homogeneity, it heated at 40 degrees C, agitating this mixed liquor, and the capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and capsule liquid was obtained so that the mean particle diameter of a microcapsule might be set to 1.3 micrometers.

[0165] (Preparation of electronic receptiveness compound dispersion liquid) The p-G (alpha-dimethyl-alpha- (p-hydroxyphenyl)) benzene (developer) 10 section was supplied to the gelatin 4% water-solution 150 section which added the 2%W5031 section, it distributed for 24 hours using the ball mill so that mean particle diameter might be set to 0.6 micrometers, and dispersion liquid were obtained.

[0166] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 2.0g of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 54 was dissolved in distilled water, and it could be 100g. When it diluted to concentration 10-5M and having been measured by the Shimazu spectrophotometer, the maximum absorption wavelength was 807nm. This 1%, with 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount churning of the 10g of the water solutions was carried out.

[0167]

[Formula 54]



[0168] (Preparation of coating liquid) The capsule liquid 50 section containing an electron-donative color precursor, the electronic receptiveness compound

dispersion-liquid 200 section, and the gelatin 15% water-solution 15 section were mixed, the infrared light absorption coloring matter solution 40 section was added further, and cyanogen heat-sensitive recording layer coating liquid was obtained.

[0169] (2) preparation (preparation of capsule liquid containing diazo compound) 2-hexyl-4-N- (Ushiro who dissolved the 1-methyl-2-(p-methoxy phenoxy) ethyl-N-hexylamino benzene diazonium hexafluoro phosphate (diazo compound: decompose with light with a wavelength of 365nm) 10 section in the ethyl-acetate 70 section -- the tricresyl phosphate 10 section was added and heated further, and it mixed to homogeneity.) of Magenta heat-sensitive recording layer liquid One third of the addition product (capsule wall agent) 20 sections of KISHIRI resin isocyanate / trimethylol propane were added in the obtained solution, it mixed to homogeneity, and the solution of a diazo compound was obtained.

[0170] the solution of the obtained diazo compound -- FUTARU-izing -- it added in the solution which mixed the gelatin 8% water-solution 20 section and the 10% water-solution 2 section of sodium dodecylbenzenesulfonate, and emulsification distribution was carried out using the homogenizer. The water 10 section was added to the obtained emulsification dispersion liquid, it heated at 40 degrees C, mixing and agitating to homogeneity, and the capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and the capsule solution was obtained so that the mean particle diameter of a capsule might be set to 0.5 micrometers.

[0171] (Preparation of coupler emulsification dispersion liquid) 1-(2, 5-dioctyl phenyl)-3-phenyl - 2, 4, 6 -(1H, 3H, 5H)- After dissolving the pyrimidine trione (coupler) 10 section in the ethyl-acetate 35 section with the 1, 2, and 3-triphenyl guanidine 10 section, the tricresyl phosphate 3 section was added further, it mixed to homogeneity, and the solution of a coupler was obtained. the obtained coupler solution -- gelatin 8% -- it added in the water-solution 30 section, emulsification distribution was carried out with the homogenizer, and the emulsification dispersion liquid whose mean particle diameter is 0.4 micrometers were obtained.

[0172] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 1.5g

(it is $\lambda_{\text{max}} 720\text{nm}$ in methanol solution) of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 55 was dissolved in distilled water, and it could be 100g. With 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount churning of the 10g of this water solution was carried out.

[0173]

[Formula 55]



[0174] (Preparation of coating liquid) a diazonium compound/coupler is set to two thirds by the weight ratio in the capsule liquid and coupler emulsification dispersion liquid containing a diazo compound -- as -- mixing -- further -- the infrared light absorption coloring matter solution 50 section -- in addition, coating liquid was obtained.

[0175] (3) The preparation (preparation of the capsule liquid containing a diazo compound) 2 of yellow heat-sensitive recording layer liquid, the 5-dibutoxy-4-p-chlorophenyl CHIOBENZEN diazonium hexafluoro phosphate (diazo ****: decompose with light with a wavelength of 420nm) 4 section, After dissolving the 2 and 5-dibutoxy-4-TORIRUCHIOBENZEN diazonium hexafluoro phosphate (diazo ****: decompose with light with a wavelength of 420nm) 1 section in the ethyl-acetate 4 section, The isopropyl phenylbenzene 10 section was added and heated as a high-boiling point solvent to this, and it mixed to homogeneity. In the obtained solution, the 5 sections of 1/3 addition products of xylene diisocyanate / trimethylol propane were added as a capsule wall agent, it mixed to homogeneity, and the solution of a diazo compound was obtained.

[0176] The solution of the obtained diazo compound was added in the solution which mixed the 8% water-solution 15 section of FUTARU-ized gelatin, and the 2% dodecyl sulfonic-acid sodium water-solution 2 section, and emulsification

distribution was carried out using the homogenizer. The solution which added the water 3 section to the obtained emulsification dispersion liquid, and was mixed to homogeneity was heated at 40 degrees C, stirring further, the capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and the capsule solution was obtained so that the mean particle diameter of a capsule might be set to 0.8 micrometers. [0177] (Preparation of coupler emulsification dispersion liquid) what dissolved the 2 and 5-diheptyl oxy-acetoacetanilide 10 section and 1 and 2, and 3-triphenyl guanidine 10 section in the ethyl-acetate 30 section -- gelatin 15% -- it added in the water-solution 20 section, and using the homogenizer, emulsification distribution was carried out so that mean particle diameter might be set to 0.3 micrometers.

[0178] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 1.8g (it is λ_{max} 700nm in methanol solution) of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 56 was dissolved in distilled water, and it could be 100g. This 1%, with 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount churning of the 10g of the water solutions was carried out.

[0179]

[Formula 56]



[0180] (Preparation of coating liquid) in the capsule liquid and coupler dispersion liquid containing a diazo compound, the ratio of a diazonium compound/coupler is set to two thirds by the weight ratio -- as -- mixing -- further -- the infrared light absorption coloring matter solution 50 section -- in addition, coating liquid was obtained.

[0181] (4) Interlayer liquid was obtained like the preparation example 1 of interlayer liquid.

[0182] (5) Protective layer liquid was obtained like the preparation example 1 of

protective layer liquid.

[0183] (6) Ultraviolet absorption agent layer liquid was obtained like the preparation example 1 of ultraviolet absorption agent layer liquid.

[0184] (7) Like production example 1 ** of a record ingredient, after preparing a well-known gelatin under coat (thickness of 2micro) on one side of a polyester base material (Toray Industries E68L), multilayer multistory spreading was carried out, it dried and the multicolor thermal recording ingredient was obtained. Coverage is the solid content conversion after desiccation, and cyanogen heat-sensitive recording layers are 4.5 g/m². Ultraviolet ray absorbent layers are 3.0 g/m². Magenta heat-sensitive recording layers are 3.8 g/m². Interlayers are 2.0 g/m². Yellow heat-sensitive recording layers are 5.6 g/m². It reaches and protective layers are 2.0 g/m². Each coating liquid was applied so that it might become. after spreading -- drying -- a spectrum -- when the reflectance spectrum was measured, as for the cyanogen recording layer, 950nm and a Magenta recording layer were found [840nm and a yellow recording layer] by that the infrared-absorption matter which has absorption-maximum wavelength in 790nm contains.

[0185] (8) using the infrared laser record profit **** record ingredient, the semiconductor laser (SLD 304-1 made from SONY) image with a wavelength of 785nm was irradiated, and the yellow record image was obtained from the protective layer side. The output of laser is 2 45 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.56 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter.

[0186] Subsequently, semiconductor laser (SLD 304-3 made from SONY) with a wavelength of 830nm was irradiated at the image, and the Magenta record image was obtained. The output of laser is 2 70 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.80 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter.

[0187] Finally, dye laser (product made from Spectra Physics) with a wavelength of 980nm was irradiated at the image, and the cyanogen record image was obtained. The output of laser is 2 100 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.90 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter. Thus, the image part which record of yellow, a Magenta, and cyanogen overlapped was colored black blue green [the part which, as for the image part to which as for the image part which the record of yellow and a Magenta other than yellow, a Magenta, and each coloring image of cyanogen overlapped, record of a Magenta and cyanogen overlapped red, record of yellow and cyanogen overlapped]. When emission center wavelength puts for 15 seconds to the bottom of the ultraviolet ray lamp of output 40W by 365nm and 420nm, respectively, an unnecessary diazo compound photodissociates the sample after this coloring, and an image is stabilized.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-228048

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 0 3 C 1/52	A	9413-2H	B 4 1 M 5/ 18	R D
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 22 頁)				
(21) 出願番号	特願平6-21266		(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成6年(1994)2月18日		(72) 発明者	中村 孝太郎 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 赤外感光性カラー記録材料

(57) 【要約】

【目的】 異なる波長の赤外光を吸収して、異なる色相に発色させることができ、しかも、現像液を使用するなどの後処理が不要で、高品質のカラー画像を得ることができる赤外感光性カラー記録材料を提供すること。

【構成】 支持体上に、赤外光を吸収して発色する赤外感光記録層を少なくとも2層設け、それらの発色成分が、ジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせ又は電子供与性染料前駆体（発色剤）と電子受容性化合物（顕色剤）の組み合わせであり、該記録層は赤外光吸収物質を含有し、各々波長の異なる赤外光、好ましくは赤外レーザービームを吸収して、異なる色相に発色する赤外感光性カラー記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、赤外光を吸収して発色する赤外感光記録層を少なくとも2層設けた記録材料であって、該記録層は、各々波長の異なる赤外光を吸収して、異なる色相に発色することと特徴とする赤外感光性カラー記録材料。

【請求項2】 赤外光吸収物質が700～1300nmの範囲に吸収極大を有する状態で記録層に含有されていることを特徴とする請求項1の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項3】 少なくとも2層の赤外感光記録層中に含有される赤外光吸収物質の有する吸収極大波長が、少なくとも20nm互いに異なっていることを特徴とする請求項1の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項4】 少なくとも2層の赤外感光記録層が、赤外非感光層によって互いに隔てられて存在することを特徴とする請求項1の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項5】 赤外感光記録層が、各々波長の異なる赤外光を吸収して、各々、シアン、マゼンタ、イエローの3色に発色することと特徴とする請求項1の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項6】 発色成分が、ジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせ又は電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組み合わせであることを特徴とする請求項1の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項7】 赤外感光記録層が吸収する赤外光が、赤外レーザービームであることを特徴とする請求項1の赤外感光性カラー記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はカラー記録材料に関し、特に、異なる波長の赤外光を吸収して、異なる色相に発色させることができ、しかも、現像液を使用するなどの後処理が不要で、高品質のカラー画像を得ることができる赤外感光性カラー記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 カラー画像を形成する技術は、従来からカラー写真感光材料として膨大な技術開発がなされており、現在も進行中である。高品質の画像を得ることができるこのカラー写真システムは、銀化合物を必須の成分として含有するがために、現像、定着という液体による処理工程を経ねばならず、現像機の設置場所、現像液の品質管理、使用後の廃液の処分など、いくつかのやっかいな問題の対処を必要としている。また、写真材料でありながら、液体現象の代わりに熱現象を行ったり、現像シートと密着させて現像したりなど、さまざまな工夫がなされたシステムも実用化されているが、形成されたカラー画像が変色しやすかったり、廃棄物出たり、大画面の画像を得るのが難しかったりなどの問題があって、汎用されるには到っていない。

【0003】 一方、銀化合物を使用せずに、従って現像、定着などの液体による後処理が不要となる、カラー画像を形成する技術開発も活発に行われている。中でも、サーマルヘッドとの接触により得られる熱エネルギーを利用して画像を形成する、いわゆる感熱記録法は、使用する記録装置が簡便であるにもかかわらず、信頼性が高くメンテナンスも不要であることから、近年目覚ましい発展を遂げている。代表的な方法としては、色素を薄膜状に塗布した合成樹脂フィルム（インクシート）をサーマルヘッドと接触させて熱エネルギーを加え、色素の昇華性や低融点のワックスなど共存物の溶融などを利用する方式で、印可エネルギーの大きさに応じて、複数の色素を順次受像シートに転写させる、昇華転写方式、溶融転写方式などと呼ばれているものがあるが、いずれも使用後のインクシートが廃棄物として発生し、しかも画像情報が含まれているために、守秘の観点から、処分することが一層厄介な問題となっている。

【0004】 この欠点を解消させるために、支持体上に異なる発色色相の感熱記録層を多層に積層し、異なる熱エネルギーを印可して、各々異なる色相に発色する（色分画という）ジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせ又は電子供与性染料前駆体（発色剤）と電子受容性化合物（顕色剤）の組み合わせを利用しようとする、例えば、特開平3-288688号などに記載の提案がある。確かにこの方式によれば、廃棄物の発生も少なく、簡便にカラー画像を得ることができ、この方法とて、感熱記録方法には共通の問題、例えば、長期間使用するとサーマルヘッドが磨耗し、場合によっては破壊に到ることがあったり、記録中にサーマルヘッド表面に感熱記録材料の成分がカスとなって付着したり、サーマルヘッドと記録材料表面の接着が発生したりすることにより正しい記録画像が得られなかったり、また、サーマルヘッドの構造上の特質から発熱素子の加熱冷却の高速制御や発熱素子密度を大きくする上で限界があるため、高速記録や高密度、高画質記録には限界があったりするということなど、を含んでいるものであり、その解決法は関心事となっている。

【0005】 サーマルヘッドを用いる感熱記録方法においては、上記の如き問題点を解決するために熱源としてレーザー光を用い、感熱記録材料に対し非接触でかつ高速、高密度で熱記録を行なうことが提案されているほか、それに関連して、感熱記録材料にレーザー光を効率良く吸収させるための方法の提案も多くなっている。しかしながら、感熱記録層中にレーザーの発振波長に合った吸収波長を持つ物質を添加する場合、添加する光吸収物質は、可視領域に吸収がほとんどないことが必要とされるが、一般に可視領域に吸収を持たない光吸収物質は無機化合物に多く、その殆どのものは光吸収効率が低く実用には程遠いものであるし、また、有機化合物を光吸収物質として用いた場合は、高い吸収効率が得られる

が、ほとんどの化合物では可視光領域にも吸収があるため、地肌部が着色してしまうという問題がある。特に、レーザーの発振波長に応じて異なる色相をもつカラー発色画像を得ようとする場合は、この光吸収物質の選択が極めて重要な課題となり、それゆえ、実用に耐え得る記録材料及び画像形成方法の提案は未だなされていないのが現状である。(例えば特開昭50-23617号、特開昭54-121140号、特開昭57-11090号、特開昭58-56890号、特開昭58-9449号、特開昭58-134791号、特開昭58-145493号、特開昭59-89192号、特開昭60-205182号、特開昭62-56195号公報)

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、現像液を使用するなどの後処理が不要で、廃棄物の発生もなく、簡便で、かつ高速、高密度、高画質のカラー画像を得ることができる記録材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、支持体上に、赤外光を吸収して発色する赤外感光記録層を少なくとも2層設けた記録材料であって、該記録層は、各々波長の異なる赤外光を吸収して、異なる色相に発色することを特徴とする赤外感光性カラー記録材料により達成された。

【0008】本発明において使用する赤外光は、赤外レーザービームであること、及び異なる色相を得るために少なくとも2層の赤外感光記録層中に含有される赤外光吸収物質の有する吸収極大波長が、少なくとも20nm、特に好ましくは、40nm以上互いに異なっていること、及び少なくとも2層の赤外感光記録層に照射する赤外レーザービームの発振波長は、該感光記録層中に含有される赤外光吸収物質の吸収極大波長の値を中心に、マイナスイオン20nmからプラス20nmの範囲、特に好ましくは、マイナスイオン10nmからプラス10nmの範囲にあること、さらに発振波長そのものが、少なくとも20nm互いに異なっていること、が、所望のカラー画像を混色なく形成するために必要である。

【0009】本発明のカラー記録材料に用いる発色成分は、加熱による物質の接触に基づいて化学的に発色反応を起こす物質であり、具体的にはジアゾ化合物とカップラーの組み合わせ又は電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性化合物(顕色剤)の組み合わせである。これらの発色成分を赤外光吸収物質の近傍、好ましくは同一層に共存させることにより、該赤外光吸収物質が吸収した赤外レーザーは熱エネルギーに変換され、その熱によって発色反応を生じさせる。

【0010】本発明において赤外光吸収物質の選択は、高品位のカラー画像を得るためのほか、小型で安価な装置をつくるのに必要なレーザー出力をできるだけ小さく

済ますことのために極めて重要である。本発明において使用する赤外光吸収物質は、可視光領域の波長の光の吸収は少ないが赤外線領域の光の波長の吸収が特に高いという色素が好ましい。このような色素としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ビリリウム系またはチオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、Ni、Cr等の金属錯体系色素、ナフトキノン系またはアントラキノン系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、トリアリルメタン系色素、アミノウム系またはジニモニウム系色素、ニトロソ化合物等を挙げることが出来る。

【0011】これらの赤外光吸収物質は、700~1300nmの範囲に吸収極大を有する状態で記録層に含有されており、使用する赤外レーザーの波長に合わせ選択する。本発明には、赤外感光記録層が、発色成分と共に少なくとも20nm互いに分離して吸収極大を有する赤外レーザー吸収物質を含有し、順次もしくは同時に照射された各々波長の異なる赤外レーザーを吸収して、各々、シアン、マゼンタ、イエローの3色に発色するフルカラー記録材料が含まれる。本発明において、赤外感光記録層中の発色成分の中に、光分解性のジアゾニウム化合物が含まれる場合には、該記録層の発色反応が終了した後、紫外光照射などにより、未反応の該ジアゾニウム化合物を失活させる、いわゆる定着工程を設けることも出来る。

【0012】本発明のカラー記録材料において、使用される素材について詳細に説明する。本発明のカラー記録材料に用いる発色成分は、加熱による物質の接触に基づいて発色反応を起こす物質であり、具体的にはジアゾ化合物とカップラーの組み合わせ又は電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性化合物(顕色剤)の組み合わせである。以下にジアゾ化合物とカップラーの組み合わせについて、詳述する。

【0013】ジアゾ化合物としては、下記に示す化合物群があるが本発明はこれによって限定されるものではない。「感光性ジアゾニウム塩の光分解と化学構造」(角田隆弘、山岡亜夫著、日本写真学会誌29(4)1977-205(1965))や特開平2-136286号等に記載されているジアゾ化合物、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾニウムホート化合物、ジアゾニウム化合物であり、代表的なジアゾ化合物としては、4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)ブチル)ヒラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジ-オクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ヒラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジ-ヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサニルアミノ-2-エトキシベンゼンジアゾニウム、3-クロロ-4-ジ-オクチルアミノ-2-オクチルオキシベンゼンジア

ゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2, 5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-(N-(2-(4-*tert*-アミルフェノキシ)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、3-(2-オクチルチオキシエトキシ)-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、2-クロロ-5-メトキシ-4-ビペラジノベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-(4-メトキシ)フェニルチオベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-(4-メトキシ)ベンзамидベンゼンジアゾニウム、4-ヒロリジノ-5-メトキシベンゼンジアゾニウム、2, 5-ジブトキシ-4-(4-クロロフェニルチオ)ベンゼンジアゾニウム、2-ヘキシルオキシ-4-(N-ヘキシル-N-(1-メチル-2-(4-メトキシフェノキシ)エチルアミノ)ベンゼンジアゾニウムなどがある。上記ジアゾ化合物とジアゾニウム塩を形成する酸の具体例としては、 $C_n F_{2n+1}COOH$ (n は1~9の整数)、 $C_m F_{2m+1}SO_3H$ (m は1~9の整数)、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸、金属ハライド(塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズなど)などが挙げられる。

【0014】本発明で使用するジアゾ化合物は、後述するカップリング成分と反応して所望の色相に発色するものであり、反応前に特定波長の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が作用しても発色能力を持たなくなる光分解性ジアゾ化合物である。この発色系における色相はジアゾ化合物とカップリング成分が反応して生成したジアゾ色素により決定される。従って、良く知られているようにジアゾ化合物の化学構造を変えるか、カップリング成分の化学構造を変えれば容易に発色色相をかえることができ、組み合わせ次第で略任意の発色色相を得ることができる。また、2種以上のジアゾ化合物を併用して用いることもできる。

【0015】本発明に用いられるジアゾ化合物は、記録前の記録材料保存中に生じる着色(かぶり)や、該化合物の不安定性に基づく分解を防止するために、マイクロカプセル内に包封して用いることが望ましい。

【0016】本発明に用いられるジアゾ化合物と熱時反応して発色するカプラーとしては、該ジアゾ化合物とカップリング成分が反応してアゾ色素を生成することが可能な有機化合物である。用いられるカプラーとしては、塩基性雰囲気中でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するもので、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体例として下記のものが挙げら

れる。

【0017】レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルフェニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、ベンゾイルアセトニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ヒラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ヒラゾロン、2-(3- α -(2, 5-*tert*-アミルフェノキシ)-*tert*-ブタンアミドベンツアミド)フェノール、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミノ)トルエン、1, 3-ビス-(ヒパロイルアセトアミノメチル)ベンゼン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、1-(2-ヒドロキシナフキフェニル)-2-カルボキシメチルシクロヘキサン-3, 5-ジオン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ヒラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ヒラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ヒラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアセトアミド-5-ヒラゾロンなどである。これらのカップリング成分の詳細は特開昭62-146678号に記載されている。これらのカップリング成分は単独でも2種以上の併用でも用いることができ、必要に応じて任意の色相を得ることもできる。

【0018】本発明においてジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせを用いる場合、カップリング成分が塩基性雰囲気できりやすいため、発色助剤として塩基性物質を添加してもよい。塩基性物質としては水不溶性または難溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が用いられる。それらの例としては無機および有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素およびその誘導体、チアゾール類、ヒロリジン類、ビリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルフォリン類、ピペリジン類、アジン類、フォリアジン類、ビリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例は例えば特開昭61-291183号等に記載されている。これらの塩基性物質は2種以上併用して用いることができる。

【0019】本発明において、ジアゾ化合物1重畳部に対してカップリング成分は、0.1~3.0重畳部、塩基

性物質は、0.1〜30重量部の割合で使用することが好ましい。

【0020】本発明の発色助剤に含まれるものとして、他に低エネルギーで迅速かつ完全に熱現像が行われるように、感光層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物を加えることができる。これらの化合物は、カップリング成分あるいは、塩基性物質の融点を低下させるか、あるいは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させ、その結果高い発色温度が得られるものと考えられる。

【0021】本発明の発色助剤にはまた、熱融解性物質も含まれる。熱融解性物質は、常温では固体であって加熱により融解する融点50℃〜150℃の物質であり、ジアゾ化合物、カップリング成分、あるいは塩基性物質を溶かす物質である。これらの化合物の具体例としては、脂肪酸アミド、N-置換脂肪酸アミド、ケトン化合物、原素化合物、エステル類等が挙げられる。

【0022】本発明のカラー記録材料における赤外感光記録層は、実質的に透明である方が画像品質を向上させることができる。この場合には、カラー及び発色助剤を固相分散させるのではなく、水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを水溶性高分子を保護コロイドとして及び必要に応じて更に界面活性剤を含有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用する。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0023】次に、電子供与性染料前駆体（発色剤）と電子受容性化合物（顔色剤）の組み合わせについて、詳述する。電子供与性染料前駆体としてはトリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スビロピラン系化合物等が挙げられるが、特にトリアリールメタン系化合物及びキサンテン系化合物が、発色温度が高いので有用である。これらの物質の具体例については特開昭61-24495号に詳細に記載されている。下記に代表的な化合物を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0024】3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド（即ちクリスタルバイオレットラクトン）、3, 3-ビス（p-ジメチルアミノ）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（1, 3-ジメチルインドール-3-イル）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3-（o-メチル-4-p-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオラミン、N-2, 4, 5-

トリクロロフェニルロイコオラミン、ローダミン-B-アニリノラクトム、ローダミン（p-ニトロアニリノ）ラクトム、ローダミン-B-（p-クロロアニリノ）ラクトム、2-ベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-イソアミルエチルアミノフルオラン、2-（o-クロロアニリノ）-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー；3-メチル-スビロジナフトピラン、3-エチル-スビロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロ-スビロジナフトピラン、3-ベンジル-スビロジナフトピラン、3-プロピル-スビロジナフトピラン等がある。

【0025】これらの電子供与性無色染料と組み合わせる電子受容性化合物としては、フェノール化合物、有機酸もしくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が用いられる。電子受容性化合物の例としては、2, 2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）プロパン（一般名ビスフェノールA）、2, 2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）ペンタン、2, 2-ビス（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）シクロヘキササン、2, 2-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）ヘキササン、1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）ペンタン、1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）ヘキササン、1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）ヘプタン、1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）オクタン、1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）-2-メチルペンタン、1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）-2-エチルヘキササン、1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）デカン、1, 4-ビス（p-ヒドロキシフェニル）ベンゼン、1, 3-ビス（p-ヒドロキシフェニル）ベンゼン、ビス（p-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（3-アリル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（p-ヒドロキシフェニル）酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類、3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、3- α - α -ジメチルベンジルサリチル酸、4-（ β -p-メトキシフェノキシエトキシ）サリチル酸等のサリチル酸誘導体、またはその多価金属塩（特に亜鉛、アルミニウムが好ましい）、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエ

ルテル、 p -ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、 β -レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル)エステル等のオキシ安息香酸エステル類、 p -フェニルフェノール、3, 5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシ-ジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシ-ジフェニルスルホン等のフェノール類が挙げられ、単独もしくは2種以上混合して用いられる。このなかで発色性向上の目的にはビスフェノール類が好ましい。顕色剤は発色剤の50~800重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは100~5000重量%である。

【0026】本発明において電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組み合わせを用いる場合は発色剤と顕色剤の発色反応を促進し、より少ない熱エネルギーでの記録を可能にするために必要に応じて増感剤を併用してもよい。増感剤の例を挙げると、 p -ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、 β -ナフチルベンジルーエーテル、ステアリン酸アミド、ステアリン酸系、 p -ベンジルピフェニル、ジ(2-メチルフェノキシ)エタン、ジ(2-メトキシフェノキシ)エタン、 β -ナフトール-(p -メチルベンジル)エーテル、 α -ナフチルベンジルエーテル、1, 4-ブタンジオール- p -メチルフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール- p -イソプロピルフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール- p -ターシャリーオクチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(4-エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(4-クロルフェノキシ)エタン、1, 4-ブタンジオールフェニルエーテル、ジエチレングリコールビス(4-メトキシフェニル)エーテル、4-エトキシフェニル- p -クロルベンジルエーテル、1(4-メトキシフェノキシ)-2-フェノキシプロパン、1, 3-ビス(4-メトキシフェノキシ)プロパン、3-メチル-4-クロルフェニル- p -メトキシベンジルエーテル、3, 5-ジメチル-4-クロルフェニル- p -メトキシベンジルエーテル、4-クロルフェニル- p -メトキシベンジルエーテル、1-フェノキシ-2(4-メトキシフェノキシ)プロパン、シュウ酸ジベンジルエステル、シュウ酸ジ(p -メチルベンジル)エステル等が挙げられる。これらの増感剤は、単独あるいは混合して用いられる。十分な熱応答性を得るためには、顕色剤に対し、10~200重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは20~200重量%である。増感剤はあらかじめ発色剤ないし顕色剤と熱共融物を作成した後使用しても良い。

【0027】本発明において使用する発色成分である電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性化合物(顕色剤)は、単に感熱層中に固相状態で用いてもよいが、感熱層の透明性向上の観点、常温で発色成分の接触を防止するといった記録前の材料保存性の観点(カブリ

防止)、および希望のレーザーエネルギーで発色させるような感度制御の観点等から、発色剤および顕色剤を各々異なるマイクロカプセルに内包して用いるが、発色剤または顕色剤のいずれか一方をマイクロカプセル化し、他方を固体分散するか、あるいは水に不溶性または難溶性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを水溶性高分子を保護コロイドとして必要に応じて更に界面活性剤を含有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用する。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0028】本発明のジアゾ化合物や電子供与性無色染料を含有させたマイクロカプセルは、界面重合法、内部重合法、外部重合法など例えば特開昭59-190886号に記載の方法で調製することができる。マイクロカプセルの壁を形成するポリウレタン、ポリウレタンは相当するモノマーを上記記載の方法で重合して得ることができるが、モノマーの使用量は該マイクロカプセルの平均粒径0.3 μ m~1.2 μ m、壁厚0.01~0.3になるように決定される。また、ジアゾ化合物や電子供与性無色染料は、0.05~5.0g/m²塗布することが好ましい。

【0029】本発明で使用するマイクロカプセルの製造には、界面重合法、内部重合法、外部重合法のいずれの方法も採用することができるが、特に、ジアニウム塩、電子供与性無色染料等を含有した芯物質を、水溶性化合物を溶解した水溶液中で乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。高分子を形成するリアクタントは、油滴の内部にも又は油滴の外部にも添加することができる。

【0030】高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。好ましい高分子物質はポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートであり、特に好ましくは、ポリウレタン及びポリウレアである。高分子物質は2種以上併用することもできる。

【0031】前記水溶性高分子の具体例としては、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。例えば、ポリウレアをカプセル壁材として用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシアナートブレリマー等のポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、アミノ基を2個以上含むブレリマー、ビバランもしくはその誘導体またはポリオール等とを、水系溶媒中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカプセル壁を形成させることができる。また、例えばポリウレアとポリ

アミドからなる複合鹽もしくはポリウレタンとポリアミドからなる複合鹽は、例えばポリイソシアナートと酸クロライドもしくはホリアミンとポリオールを用い、反応液となる乳化媒体のpHを調整した後、加温することにより調整することができる。これらのポリウレタとポリアミドからなる複合鹽の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

【0032】さらに、本発明のジアゾ化合物や電子供与性無色染料を含有させたマイクロカプセルは、常圧で40°C以上95°C以下の沸点をもつ非水溶媒に芯物質及び互いに反応して高分子物質を生成する同種または異種の化合物を溶解した溶液を、親水性保護コロイド溶液中に分散乳化後、反応容器を減圧にしながら系を昇温して非水溶媒を留去させ油滴表面に壁形成物質を移動させ、かつ油滴表面で重付加及び重縮合による高分子生成反応を進行させて壁層を形成させて製造された実質的に溶媒を含まないマイクロカプセルを用いてもよい。

【0033】本発明で使用するマイクロカプセルの芯物質には赤外光吸収物質を含有させることもできる。それらは、マイクロカプセルの外部に、あるいはマイクロカプセル壁中に含有せしめても良い。同時に2箇所以上に含有せしめても良い。

【0034】本発明に用いられるカップリング成分、塩基性物質、その他の発色助剤は、サンドミル等により水溶性高分子とともに固体分散して用いることもできる。好ましい水溶性高分子としては、マイクロカプセルを調製する時に用いられる水溶性高分子が挙げられる（例えば、特開昭59-190886号参照）。この場合、水溶性高分子溶液に対してジアゾ化合物、カップリング成分、発色助剤はそれぞれ5～40重量%になるように投入される。分散された粒子サイズは10μ以下になることが好ましい。

【0035】本発明において使用する赤外光吸収物質について詳述する。本発明において使用する赤外光吸収物質としては、水溶液あるいは有機溶媒に溶解された状態で、可視光領域の吸収が小さく赤外光領域の吸収が特に

大きいという色素が好ましいが、それ以外にも水溶液状態では可視光領域に吸収極大波長を有して着色していても、該水溶液の水分を除き、乾燥状態にした場合には、色素の化学構造に基づく分子の存在状態の変化によって可視光領域の吸収極大波長が長波側へ、即ち赤外領域へシフトするような色素も好ましい。このような色素を記録層に添加した場合には、塗布時には着色していても、記録層が乾燥された後には無色化するので、記録材料の地肌を白色または無色に近くすることが可能である上、赤外光の吸収効率を向上させることもできるからである。シアニン系色素は、特にこのような特性をもっており本発明にとってはより好ましい。シアニン系色素は勿論、そのような特性を持たない色素であっても、非感光性ハロゲン化銀微粒子に色素を吸着させる方法、高沸点オイルに色素を溶解し乳化分散する方法、色素を微粒子状として固体分散させる方法、色素を会合体（凝集体という）として存在させる方法等により吸収極大波長を赤外領域へシフトさせることができる。これらの方法の中でも、感熱記録材料の製造適性の観点から、染料を水に溶解させて水溶液とした後、該水分を除き、感熱層中に凝集体として存在せしめる方法が好ましい。

【0036】本発明において、使用する赤外レーザーの発振波長と20nm以上吸収極大波長が異なる赤外光吸収物質を用いると、赤外光吸収物質が吸収する赤外光エネルギーの吸収効率が低下してしまうために変換される熱エネルギーがそれに応じて小さくなり、該赤外感光記録層は発色することができない。本発明において、特に好ましく使用される赤外光吸収物質の具体例を下記に示す。

【0037】(1) シアニン系色素：

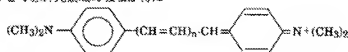
【0038】

【化1】



【0039】

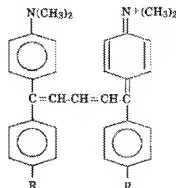
【化2】



【0040】但し、nは2または3である。

【0041】

【化3】



【0042】 但し、Rは水素原子またはジメチルアミノ基である。

【0043】

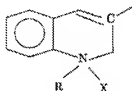
【化4】



【0044】 但し、Aは下記の式で表される基である。

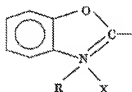
【0045】

【化5】



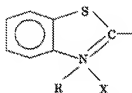
【0046】

【化6】



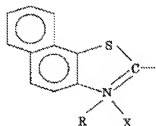
【0047】

【化7】



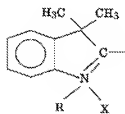
【0048】

【化8】



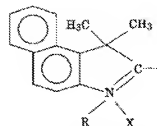
【0049】

【化9】



【0050】

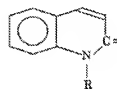
【化10】



【0051】 また、Bは下記の式で表される基である。

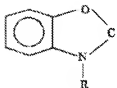
【0052】

【化11】



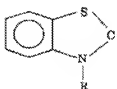
【0053】

【化12】



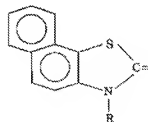
【0054】

【化13】



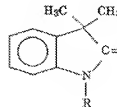
【0055】

【化14】



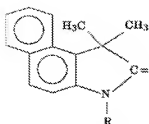
【0056】

【化15】

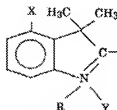


【0057】

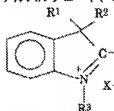
【化16】



【0058】上記の(化5)～(化16)において、Rはアルキル基、Xは対イオンであり、ベンゼン環またはナフタレン環には塩素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基で置換されていてもよく、nは0～3の整数である。



【0062】但し、Rは置換または未置換のアルキル基、アルコキシ基、またはアルケニル基を、Xは水素原子またはハロゲン原子を、Yはハロゲン原子、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチル



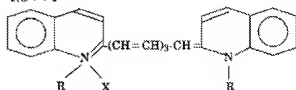
【0064】但し、R¹、R²及びR³はそれぞれ置換または未置換のアルキル基であって、互いに同じであっても異なってもよく、X⁻は過ハロゲン酸イオン、トルエンスルホン酸イオンまたはアルキル硫酸イオンである。nは0～3の整数であり、インドレニン環の4位、5位、6位及び7位のうち少なくとも一つにハロゲン原子が存在するとともに、場合によっては他の位置に更にハロゲン原子が存在してもよい。または、場合により、ベンゼン環は、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリール基またはアリールカルボニル基で置換されていてもよい。

【0065】

【化20】

【0059】

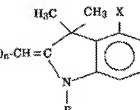
【化17】



【0060】但し、Rはアルキル基であり、Xはハロゲン原子である。

【0061】

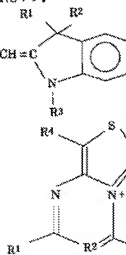
【化18】



スルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートを、nは0～3の整数を表す。

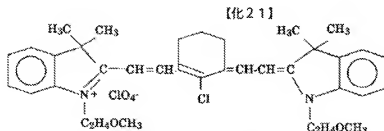
【0063】

【化19】

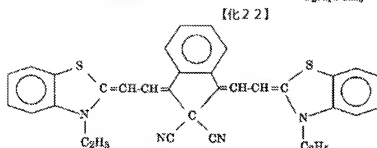


【0066】但し、A¹及びA²はそれぞれ水素原子、置換または未置換のアルキル基であり、Zは5員の複素環を形成するのに必要な原子団、R¹、R³、R⁴、R⁵はそれぞれ水素原子、置換または未置換のアルキル基であり、R⁵は、Zとともに6員の複素環を形成しても良い。R²は、置換または未置換のメチン基または窒素原子を表し、X⁻はハロゲンイオン、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートであり、nは0～2の整数である。

【0067】



【0068】



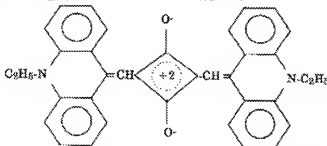
【0069】

【化 2 3】



【0070】但し、 Φ 及び Ψ はそれぞれ芳香族環が縮合していてもよいインドール環、チアゾール環残基、オキサゾール環残基、セリナゾール環残基、イミダゾール環残基またはピリジン環残基であり、 L はモノカルボシアニン、ジカルボシアニン、トリカルボシアニンまたはテトラカルボシアニンを形成するための連結基であり、 m は0または1である。

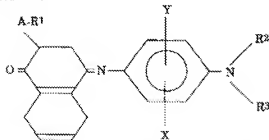
【0071】(2) スクワリウム系色素：



【0074】(3) インドフェノール系色素：

【0075】

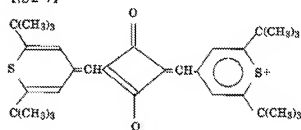
【化 2 6】



【0076】但し、 X 及び Y はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の置換または未置換のアルキル基、アリール基、複素環またはシクロアルキル基であり、 A は $-NHCO-$ または

【0072】

【化 2 4】



【0073】

【化 2 5】

$-CONH-$ である。

【0077】(4) 金属錯塩系色素：

【0078】

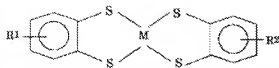
【化 2 7】



【0079】但し、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれアルキル基またはアリール基であり、 M は二価の遷移金属原子（Ni など）である。

【0080】

【化 2 8】

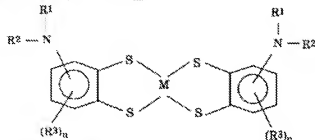


【0081】但し、 R^1 及び R^2 はそれぞれアルキル基

またはハロゲン原子であり、Mは二価の遷移金属原子（Niなど）である。

【0082】

【化29】

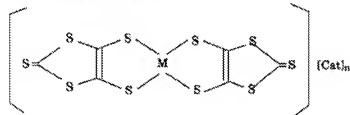


【0083】但し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ置換または未置換のアルキル基またはアリール基であり、 R^3 はアルキル基、ハロゲン原子または $-N(R^4)(R^5)$ 基（ここで、 R^4 及び R^5 はそれぞれ置換または未置換の

アルキル基またはアリール基である）、Mは二価の遷移金属原子（Niなど）、 n は0～3の整数である。

【0084】

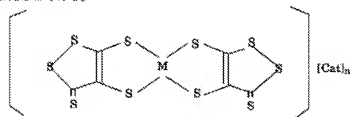
【化30】



【0085】但し、[Cat]は錯塩を中性ならしめるために必要な陽イオン、MはNi、Cu、Co、PdまたはPtであり、 n は1または2である。

【0086】

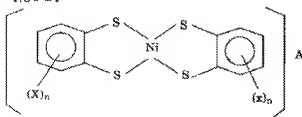
【化31】



【0087】但し、[Cat]は錯塩を中性ならしめるために必要な陽イオン、MはNi、Cu、Co、PdまたはPtであり、 n は1または2である。

【0088】

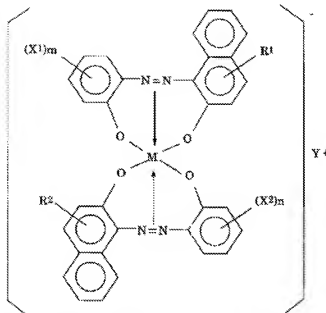
【化32】



【0089】但し、Xは水素原子、臭素原子またはメチル基であり、 n は1～4の整数であり、Aは第四級アンモニウム基である。

【0090】

【化33】

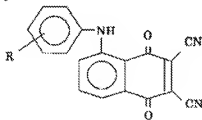


【0091】但し、 X^1 及び X^2 はそれぞれニトロ基またはハロゲン原子であり、 m 及び n はそれぞれ 1~3 の整数、 R^1 及び R^2 はそれぞれアミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基（置換ベンゾイルアミノ基を含む）であり、 X^1 と X^2 、 m と n 及び R^1 と R^2 はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよく、 M は Cr または Co 原子であり、 Y^+ は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウム（置換脂肪族アンモニウムを含む）または脂肪族アンモニウムである。

【0092】（5）ナフトキノン系、アントラキノン系色素：

【0093】

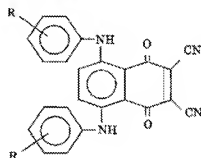
【化34】



【0094】但し、 R は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基または置換アミノ基である。

【0095】

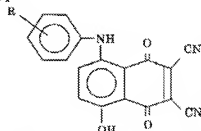
【化35】



【0096】但し、 R は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基または置換アミノ基である。

【0097】

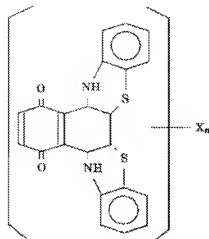
【化36】



【0098】但し、 R は水素原子、アルキル基、アリール基または置換アミノ基である。

【0099】

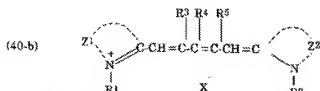
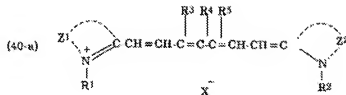
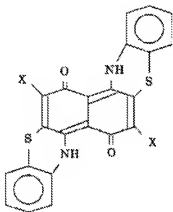
【化37】



【0100】但し、Xはハロゲン原子であり、nは0～10の整数である。

【0101】

【化38】



【0105】式中、Z¹及びZ²は環を形成するための非金属原子群、R¹及びR²はアルキル基、R³及びR⁵は各々水素原子又は連結して5員環を形成するのに必要な原子、R⁴は水素原子または1価の基、X⁻はハロゲンイオン、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、バタールエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートである。

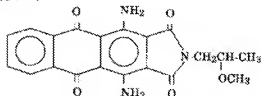
【0106】

【化41】

【0102】但し、Xはハロゲン原子である。

【0103】

【化39】



【0104】

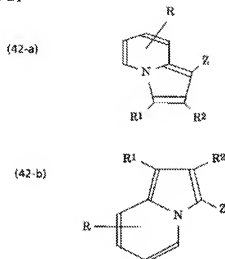
【化40】

【0107】式中、Zはベンゼン環、ナフタレン環又は複素芳香族環を形成するための非金属原子群、Tは5又は6員環を形成するのに必要な原子、QはNとCとを連結して5、6もしくは7員環を形成するための原子団、Lは5もしくは7個のメチン基が共役二重結合によって連結されて生じる3価の連結基、X⁻はハロゲンイオン

ン、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、ハラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートである。

【0108】

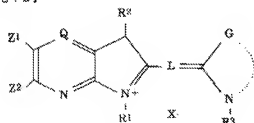
【化42】



【0109】式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はピリジン環に縮合するベンゼン環、R¹及びR²は水素原子、アルキル基又はアリール基、Zは末端に窒素原子又は酸素原子をもつ、ピロリン核の窒素原子との間に共役を完成するのに必要な原子団である。

【0110】

【化43】

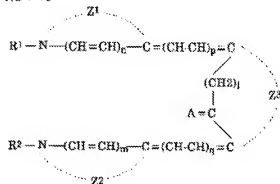


【0111】式中、Z¹及びZ²は互いに連結して環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよいアルキル基、アリール基又はアルケニル基、Qは窒素原子又は置換、非置換のメチン基、R¹、R²及びR³はこれらの少なくとも一つの基がしと連結して環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよいアルキル基、アリール基又はアルケニル基、Lは置換、非置換のメチン基、又はこれらの3、5もしくは7個が共役二重結合を形成するように連結されてなる三価の基、Gは5又は6員環を形成するために必要な原子団、X⁻はハロゲンイオン、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチ

ルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートである。

【0112】

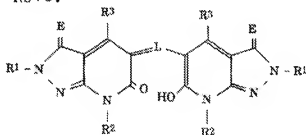
【化44】



【0113】式中、Z¹及びZ²は含窒素複素環を形成するのに必要な原子団、Z³は5又は6員環を形成するのに必要な2価の炭化水素基、R¹及びR²は水素原子又はアルキル基、Aは酸素原子、硫黄原子、イミノ基、l、m及びnは0又は1、p及びqは、0、1又は2である。

【0114】

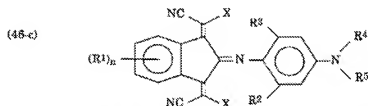
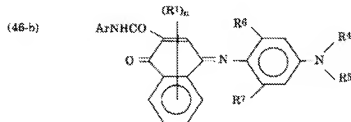
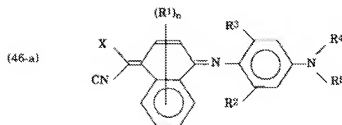
【化45】



【0115】式中、Lはメチン基又はこれらが共役二重結合で連結されてなるトリメチン鎖もしくはペンタメチン鎖、Eは酸素原子、硫黄原子、NR⁴、R¹及びR⁴は互いに連結して環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよいアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、アミノ基、ヒドラジノ基、R²は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基又は複素環基、R³は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、カルボキシ基及びその塩、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基により連結された置換基である。

【0116】

【化46】

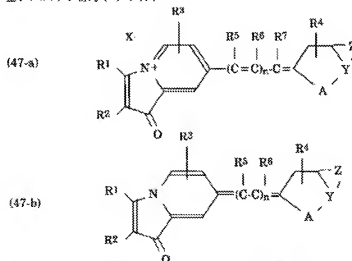


【0117】式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された置換基、 n は 0~3、 R^4 及び R^5 は互いに結合して環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよい水素原子、アルキル基又はアリール基、 R^6 及び R^7 はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルア

ミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基又はウレイド基、 X はシアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又はスルホニル基、 Ar はアリール基又はヘテロアリール基である。

【0118】

【化47】



【0119】式中、 R^1 及び R^2 はアルキル基、アリール基、シクロアルキル基又はヘタリール基、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 はこれらの任意の2つが互いに結合して5~7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに同一でも異なってもよい水素原子、アルキル基、アリール基、ヘタリール基、ハロゲン原子、

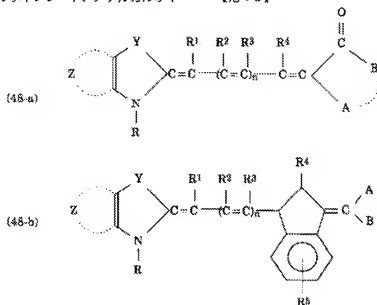
シアノ基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された置換基、 Y は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子又はリン原子、 A 及び Z は、各々独立に脂肪環又は複素環を形成するのに必要な原子、但し、 Y が窒素原子又はリン原子の場合は、 Z は環状構造を形成するのに必要な原

子、 n は0~2、 X^- はハロゲンイオン、パークロレート、置換または未置換のベンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキ

シレートまたはトリフルオロメチルカルボキシシレートである。

【0120】

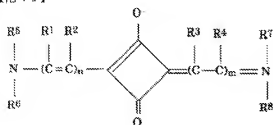
【化48】



【0121】式中、 R はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘタリール基、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はこれらの任意の2つが互いに結合して5~7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに同一でも異なっているもよい水素原子、アルキル基、アリール基、ヘタリール基、ハロゲン原子、シアノ基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された置換基である。 A は $-CO$ 、 R^6 、 $-CO_2$ 、 R^6 、 $-CONHR^6$ 、 $-CON(R^6)_2$ 、 $-SO_2$ 、 R^6 、 $-SO_2NHR^6$ 、 $-SO_2N(R^6)_2$ 、 $-SR^6$ 又は $-CN$ であり、 B は $-NHR^6$ 、 $-N(R^6)_2$ 、 $-OR^6$ 、 $-SR^6$ 又は R^6 であるか、あるいは、 A と B が互いに結合もしくは R^3 もしくは R^4 と結合して5~7員の脂肪環又は複素環を形成してもよい。 R^6 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘタリール基、 Y は5又は6員環を形成するのに必要な原子、 Z は5~7員の脂肪環又は複素環を形成するのに必要な原子団、 n は0~5である。

【0122】

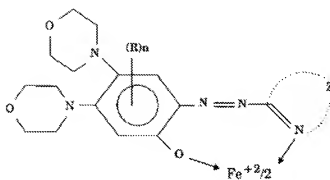
【化49】



【0123】式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はこれらの任意の2つが互いに結合して5~7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに同一でも異なっているもよい水素原子、アルキル基、アリール基、ヘタリール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された置換基、あるいは、 R^5 、 R^6 、 R^7 、もしくは R^8 と結合して5~7員の脂肪環又は複素環を形成してもよい。 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 はこれらの任意の2つが互いに結合して5~7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに同一でも異なっているもよい水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘタリール基、 n 及び m は1~4である。

【0124】

【化50】



【0125】式中、Rは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘタリール基、ハロゲン原子、シアノ基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された置換基、Zは5～7員の窒素含有複素環、芳香環又は融合環を形成する原子団、nは0～2である。

【0126】本発明で使用する赤外光吸収物質は、複写材料の地肌の白色度を高めると共に、赤外光の吸収効率を高める観点から、該色素の水溶液の吸収極大波長より50nm以上長波長であって且つ700～1300nmの範囲に吸収極大波長を有する状態で記録層に含有されることが好ましい。

【0127】上記の状態にする方法としては、非感光性ハロゲン化銀微粒子に赤外光吸収物質を吸着させる方法、高沸点オイルに該光吸収物質を溶解し乳化分散する方法、該物質を微粒子状として固体分散させる方法、該物質を会合体（凝集体ともいう）として存在させる方法等がある。これらの方法の中でも、カラー記録材料の製造適性の観点から、赤外光吸収物質を水に溶解させて水溶液とした後、該水分を除き、記録層中に凝集体として存在せしめる方法が好ましい。

【0128】本発明で使用する赤外光吸収物質は、各記録層毎に0.01～5g/m²、好ましくは0.05～2g/m²になるように含有される。これらの赤外光吸収物質は、それぞれの吸収極大波長における光学濃度として、少なくとも0.5、好ましくは1.0以上となるように記録層中に存在することが、赤外光を有効に吸収するために必要である。

【0129】本発明のカラー記録材料は、発色成分及び赤外光吸収物質やその他の添加物を含有した塗布液を調製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上に公知の塗布方法、例えば、原稿剥離法「コーティング工学」253頁（1987年朝倉書店発行）に記載の方法から選択し、逐次多層もしくは同時多層塗布により記録層を設ける。

【0130】本発明のカラー記録材料においては、記録層液を安全かつ均一に塗布するとともに、塗膜の強度を保持するために、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉類、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビ

ニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン及びその共重合体、ポリエステル及びその共重合体、ポリエチレン及びその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート及びメタアクリレート系樹脂及びその共重合体、ポリウレタン樹脂並びにポリアミド樹脂等を塗布時にバインダーとして追添加して使用することもできる。

【0131】また、本発明のカラー記録材料においては、物理的な力（折れ、ひっかけ、こすれなど）や水分の付着などによる塗膜の破壊を防ぐために、これらのバインダーと化学的に結合して塗膜の強度を発現させる物質、例えば、ポリビニルアルコールに対するホウ酸やゼラチンに対するジアルデヒド類、ジビニルスホン類などを併用することも好ましい。

【0132】さらに、支持体の上に特開昭61-54980号公報等に記載した中間層を設けた後、記録層を塗布することもできる。

【0133】本発明に使用される支持体としては、透明なもの、不透明なものいずれも使用することができる。それらのものとして、紙、合成紙、紙に高分子フィルムをラミネートしたもの、アルミ蒸着ベース、高分子フィルムに白色顔料をコートしたもの、高分子フィルムにさらに異種の高分子フィルムをラミネートしたもの、等を挙げることができる。支持体に用いられる紙としては通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のゾロソ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他アルキルケテンダイマー等の中性サイズ剤によりサイジングされた、熱抽出pHが6～9の中性紙（例えば、特開昭55-14281号）を用いることもできる。

【0134】また、支持体に用いられる紙以外のものとしては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアクリル酸共重合体フィルム、ポリカーボネートフィルム等が挙げられ、これらを単独あるいは貼り合わせて用いることができる。支持体の厚みとしては、10～200μmのものを用いられるが、必要に応じて耐熱処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【0135】本発明においては、支持体から記録層が剥離することを防止するため、記録層を支持体上に塗布する前に、支持体の下塗り層を設けることが好ましい。下塗り層の素材としては、ゼラチンや合成高分子ラテックス、ニトロセルロース等が用いられる。下塗り層の塗布量は、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、特に $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

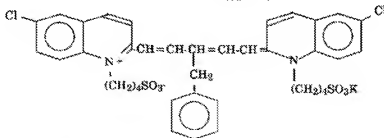
【0136】本発明のカラー記録材料の赤外感光記録層において、赤外光を吸収して熱に変換させることのできる前記赤外光吸収物質がマイクロカプセルの内部、外部および壁内部のいずれか1箇所以上に含有している場合は、前記赤外光吸収物質が照射された赤外光を吸収してそのエネルギーを熱エネルギーに変換する。これにより前記マイクロカプセルが加熱されて物質透過性となり、マイクロカプセル内外の反応物質がマイクロカプセル壁を透過接触して発色する。

【0137】本発明で用いられるレーザービームは、赤外領域にその波長を持つものが使用される。その具体例としては、ヘリウム-ネオンレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、YLFレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが挙げられる。

【0138】

【発明の効果】支持体上に、赤外光を吸収して発色する赤外感光記録層を少なくとも2層設けた記録材料において、該記録層が各々波長の異なる赤外光を吸収して、異なる色相に発色することができることを特徴とする赤外感光性カラー記録材料を用いると、発振波長の異なるレーザーを使用し、記録材料の受けるエネルギーを調整しながらレーザーを照射することにより、白地部の着色がほとんどなく、しかも混色のない多色カラー画像が得られる。

【0139】



【0144】（塗布液の調製）電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液50部と電子受容性化合物分散液100部を混合し、さらに赤外光吸収色素溶液30部を加えてシアン感熱記録層塗布液を得た。

【0145】（2）マゼンタ記録層液の調製

（ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製）4-N-（2-（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ）ブチル）ビヘラジベンゼンジアゾニウムヘキサフルオ

【実施例】本発明の効果を一層明確なものとするために、以下に、イエロー、マゼンタ及びシアンの3色からなるフルカラー記録材料の作製例を実施例として、示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例において「%」は、特に記載のない限り「重量%」を意味するものとする。

【0140】（実施例1）

（1）シアン記録層液の調製

（電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液の調製）クリスタルバイオレトラクトン（電子供与性染料前駆体）3部を酢酸エチル20部に溶解させた後、これにアルキルナフタレン（高沸点溶媒）20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパンの1/3付加物（タケネートD-110N；武田薬品工業株式会社製の商品名）15部を添加して均一に攪拌した後、フタル化ゼラチン6%水溶液54部中、ドデシルスルホン酸ナトリウム2%水溶液2部を添加した溶液に加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加え、混合して均一にした後、該混合液を攪拌しながら40℃に加熱し、マイクロカプセルの平均粒子径が1.6μmとなるようにカプセル化反応を3時間行わせてカプセル液を得た。

【0141】（電子受容性化合物分散液の調製）ビスフェノールA（顔色剤）30部をゼラチン4%水溶液150部に投入し、平均粒子径が1.2μmとなるようにボールミルを使用して24時間分散し、分散液を得た。

【0142】（赤外光吸収色素溶液の調製）下記化51で表される赤外光吸収色素（メタノール溶液中でλmax720nm）、1.5gを蒸留水に溶解し100gとした。この水溶液10gをゼラチン4%水溶液50gと混合、1時間攪拌した。

【0143】

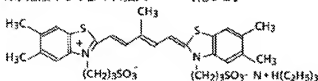
【化51】

ロフォスフェート（ジアゾ化合物：365nmの波長の光で分解）2.0部を、酢酸エチル20部に溶解した後更にアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液にキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパンの1/3の付加物（カプセル壁剤）15部を添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。

【0146】得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化

ゼラチン 6%水溶液 5 部とドデシルスルホン酸ナトリウムの 2 重量%水溶液 2 部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水 6 部を加えて均一に混合し、攪拌しながら 40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が 1.1 μm となるように 3 時間カプセル化反応を行わせてカプセル溶液を得た。

【0147】(カプラー分散液の調製) 1-〔2'-オクチルフェニル〕-3-メチル-5-ピラゾロン(カプラー) 3 部を、ゼラチン 4%水溶液 150 部中に投入



【0150】(塗布液の調製) ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー分散液をジアゾニウム化合物/カプラーが重量比で 2/3 となるように混合し、さらに赤外光吸収色素溶液 50 部を加えて、塗布液を得た。

【0151】(3) イエロー記録層の調製 (ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製) 2, 5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(ジアゾ化合物: 420 nm の波長の光で分解) 3.0 部を酢酸エチル 20 部に溶解した後、これに高沸点溶媒としてアルキルナフタレン 20 部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カプセル塗料としてキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの 1/3 付加物を 15 部添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。

【0152】得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチンの 6 重量%水溶液 5 部とドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 2 部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水 6 部を加えて均一に混合した溶液を、更に攪拌しながら 40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が 1.0 μm となるように 3 時間カプセル化反応を行わせてカプセル溶液を得た。

【0153】(カプラー分散液の調製) 2-クロロ-5-(3-(2, 4-ジ-tert-ペンチル)フェノキシプロピルアミノ)アセトアセトアニリド 2 部及び 1, 2, 3-トリフェニルグアニジン 10 部を、ゼラチン 4 重量%水溶液 200 部中に投入し、ボールミルを用いて 24 時間分散し、カプラーの平均粒子径が 1.2 μm の分散液を得た。

【0154】(赤外光吸収色素溶液の調製) 下記化 53 で表される赤外光吸収色素(メタノール溶液中で λmax 700 nm) 1.8 g を蒸留水に溶解し 100 g とした。この 1%水溶液 10 g をゼラチン 4%水溶液 50 g と混合、1 時間攪拌した。

【0155】

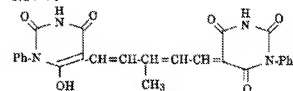
した後、ボールミルを用いて 24 時間分散し、カプラーの平均粒子径が 1.2 μm の分散液を得た。

【0148】(赤外光吸収色素溶液の調製) 下記化 52 で表される赤外光吸収色素 1.0 g を蒸留水に溶解し 100 g とした。濃度 10⁻⁵M に希釈して島津スペクトロフォトメータで測定したところ最大吸収波長は 650 nm であった。この 1%水溶液 10 g をゼラチン 4%水溶液 50 g と混合、1 時間攪拌した。

【0149】

【化 52】

【化 53】



【0156】(塗布液の調製) ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー分散液とを、ジアゾニウム化合物/カプラーの比が重量比で 2/3 となるように混合し、さらに赤外光吸収色素溶液 50 部を加えて、塗布液を得た。

【0157】(4) 中間層液の調製

ゼラチン 15 重量%水溶液 10 部に、ポリアクリル酸(商品名ジュリマー AC-10 L: 日本純薬株式会社製)の 15%水溶液 3 部を加えて均一に混合し、中間層液を得た。

【0158】(5) 保護層液の調製

イタコン酸変性ポリビニルアルコール(KL-318: クラレ株式会社製の商品名)の 6%水溶液 100 g と、エポキシ変性ポリアミド(FL-71: 東邦化学株式会社製の商品名)の 30%分散液 10 g とを混合した液に、ステアリン酸亜鉛 40%分散液(ハイドリン Z: 中京油脂株式会社製の商品名) 15 g を添加して保護層液を得た。

【0159】(6) 紫外線吸収剤層液の調製

2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール 10 部、2-(5-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール 26 部及び 2-(3-tert-ブチル-5-sec-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール 47 部(何れも紫外線吸収剤)を、各々トリニルフォスフェート(高沸点溶媒) 42 部と酢酸エチル 47 部とを混合した溶液に添加して加熱溶解した。得られた溶液を、トリニルプロピルナフタレンスルホン酸ソーダ 10

部を添加したゼラチン8%水溶液1,000部に投入し、コロイドミルを用いて平均粒子径が $0.4\mu\text{m}$ となるように乳化分散した。得られた乳化分散液に、更にゼラチン8%溶液200部を添加して紫外線吸収剤層を得た。

【0160】(7)記録材料の作製

上黄紙に酸化チタンを含有したポリエチレンで両面ラミネートした支持体の片面上に、支持体側から順にシアン記録層、紫外線吸収剤層、マゼンタ記録層、中間層、イエロー記録層及び保護層となるように多層重層塗布し、乾燥して多色感熱記録材料を得た。塗布量は、乾燥後の固形分換算で、シアン感熱記録層が $6.1\text{g}/\text{m}^2$ 、紫外線吸収剤層が $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 、マゼンタ感熱記録層が $7.8\text{g}/\text{m}^2$ 、中間層が $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 、イエロー感熱記録層が $7.2\text{g}/\text{m}^2$ 及び保護層が $2.0\text{g}/\text{m}^2$ となるように各塗布層を塗布した。塗布後乾燥し、分光反射スペクトルを測定すると、シアン記録層は 840nm 、マゼンタ記録層は 810nm 、イエロー記録層は 790nm に吸収極大波長を有する赤外吸収物質が含有されていることがわかった。

【0161】(8)赤外レーザー記録

得られた記録材料を用い、保護層の側から波長 785nm の半導体レーザー(SONY社製SLD304-1)を画像様に照射してイエロー記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ秒間で $40\text{mJ}/\text{mm}^2$ のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ1.45であった。

【0162】次に、発光中心波長が 420nm で出力 40W の紫外線ランプ下に10秒間曝し、イエロー記録層を光定着した後次いで、波長 807nm の半導体レーザー(SONY社製SLD304-24)を画像様に照射してマゼンタ記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ秒間で $60\text{mJ}/\text{mm}^2$ のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ1.60であった。

【0163】更に次に、発光中心波長が 365nm で出力 40W の紫外線ランプ下に15秒間曝し、マゼンタ感熱記録層を光定着した後、最後に波長 830nm の半導体レーザー(SONY社製SLD304-3)を画像様に照射してシアン記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ秒間で $80\text{mJ}/\text{mm}^2$ のエネルギーとなるよう

に調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ1.75であった。このようにして、イエロー、マゼンタ及びシアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した画像部分は赤色に、マゼンタとシアンの記録が重複した画像部分は青色に、イエローとシアンの記録が重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。

【0164】〔実施例2〕

(1)シアン記録層の調製

〔電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液の調製〕

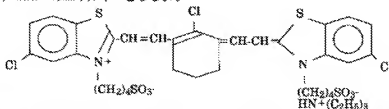
3-(1-エチル-2-メチルインドール-1-イル)-3-(4-エチルアミノ-2-メチルフェニル)-4-アザフタリド(電子供与性染料前駆体)10部を酢酸エチル24部に溶解させた後、これに α -イソプロピルフェニル- β -フェニルエタン(高沸点溶媒)14部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジンシアナート/トリメチロールプロパンの1/3付加物(タケネートD-110N:武田薬品工業株式会社製の商品名)20部を添加して均一に攪拌した後、フタル化ゼラチン8%水溶液70部中に、ドデシルスルホン酸ナトリウム10%水溶液5部を添加した溶液に加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水20部を加え、混合して均一にした後、該混合液を攪拌しながら 40°C に加熱し、マイクロカプセルの平均粒子径が $1.3\mu\text{m}$ となるようにカプセル化反応を3時間行わせてカプセル液を得た。

【0165】〔電子受容性化合物分散液の調製〕p-ジ-(α -ジメチル- α -(p-ヒドロキシフェニル))ベンゼン(顕色剤)10部を2% W/S 31部を加えたゼラチン4%水溶液150部に投入し、平均粒子径が $0.6\mu\text{m}$ となるようにボールミルを使用して24時間分散し、分散液を得た。

【0166】〔赤外光吸収色素溶液の調製〕下記化54で表される赤外光吸収色素2.0gを蒸留水に溶解し100gとした。濃度 10^{-5}M に希釈して島津スペクトロフォトメータで測定したところ最大吸収波長は 807nm であった。この1%水溶液10gをゼラチン4%水溶液50gと混合、1時間攪拌した。

【0167】

〔化54〕



【0168】〔塗布液の調製〕電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液50部と電子受容性化合物分散液2

00部、ゼラチン15%水溶液15部を混合し、さらに赤外光吸収色素溶液40部を加えてシアン感熱記録層塗

【0180】(塗布液の調製) ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー分散液とを、ジアゾニウム化合物／カプラーの比が重量比で2／3となるように混合し、さらに赤外光吸収色素溶液50部を加えて、塗布液を調

た。

【0181】(4) 中間層液の調製

実施例 1 と同様にして、中間層液を得た。

【0182】(5) 保護層液の調製

実施例 1 と同様にして、保護層液を得た。

【0183】(6) 紫外線吸収剤層液の調製

実施例 1 と同様にして、紫外線吸収剤層液を得た。

【0184】(7) 記録材料の作製

実施例 1 と同様にして、ホリエステル支持体 (東レ製 E68L) の片面上に公知のゼラチン下塗り層 (厚み 2μ) を設けた後、多層重層塗布し、乾燥して多色感熱記録材料を得た。塗布量は、乾燥後の固形分換算で、シアン感熱記録層が 4.5 g/m^2 、紫外線吸収剤層が 3.0 g/m^2 、マゼンタ感熱記録層が 3.8 g/m^2 、中間層が 2.0 g/m^2 、イエロー感熱記録層が 5.6 g/m^2 及び保護層が 2.0 g/m^2 となるように各塗布液を塗布した。塗布後乾燥し、分光反射スペクトルを測定すると、シアン記録層は 950 nm 、マゼンタ記録層は 840 nm 、イエロー記録層は 790 nm に吸収極大波長を有する赤外吸収物質が含有されていることがわかった。

【0185】(8) 赤外レーザー記録

得られた記録材料を用い、保護層の側から波長 785 nm の半導体レーザー (SONY 社製 SLD304-1) 画像様に照射してイエロー記録画像を得た。レーザーの出力は、1 ミリ秒間で 45 mJ/mm^2 のエネルギー

一となるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ 1.56 であった。

【0186】次いで波長 830 nm の半導体レーザー (SONY 社製 SLD304-3) を画像様に照射してマゼンタ記録画像を得た。レーザーの出力は、1 ミリ秒間で 70 mJ/mm^2 のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ 1.80 であった。

【0187】最後に、波長 980 nm の色素レーザー (Spectra Physics 社製) を画像様に照射してシアン記録画像を得た。レーザーの出力は、1 ミリ秒間で 100 mJ/mm^2 のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ 1.90 であった。このようにして、イエロー、マゼンタ及びシアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した画像部分は赤色に、マゼンタとシアンの記録が重複した画像部分は青色に、イエローとシアンの記録が重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。この発色後のサンプルは、発光中心波長が 365 nm 、 420 nm でそれぞれ出力 40 W の紫外線ランプ下に 1.5 秒間曝すことにより、不要なジアゾ化合物が光分解し、画像が安定化される。